

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

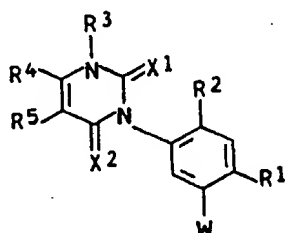
**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



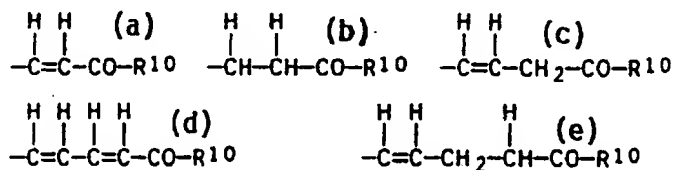
(51) Internationale Patentklassifikation 5: C07D 239/54, 405/10, 239/52 C07D 239/36, C07C 237/16, 251/38 C07C 251/58, A01N 43/54	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 93/06090 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 1. April 1993 (01.04.93)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP92/02088 (22) Internationales Anmeldedatum: 10. September 1992 (10.09.92) (30) Prioritätsdaten: P 41 31 038.1 20. September 1991 (20.09.91) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Carl-Bosch-Strasse 38, D-6700 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KLINTZ, Ralf [DE/DE]; Otto-Dill-Strasse 6, D-6701 Dannstadt-Schauernheim (DE). SCHAEFER, Peter [DE/DE]; Paray-le-Monial-Strasse 2, D-6702 Bad Duerkheim (DE). HAMPRECHT, Gerhard [DE/DE]; Rote-Turm-Strasse 28, D-6940 Weinheim (DE). HEISTRACHER, Elisabeth [DE/DE]; Lenbachstrasse 10, D-6700 Ludwigshafen (DE). WOLF, Hans-Josef [DE/DE]; Fichtestrasse 7, D-6701 Maxdorf (DE). WESTPHALEN, Karl-Otto [DE/DE]; Mausbergweg 58, D-6720 Speyer (DE). GERBER, Matthias [DE/DE]; Ritterstrasse 3, D-6704 Mutterstadt (DE). KARDORFF, Uwe [DE/DE]; D 3,4, D-6800 Mannheim 1 (DE). WALTER, Helmut [DE/DE]; Gruenstadter Strasse 82,		
D-6719 Obrigheim (DE). GROSSMANN, Klaus [DE/DE]; Wilhelm-Busch-Strasse 5, D-6703 Limburgerhof (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; Carl-Bosch-Strasse 38, D-6700 Ludwigshafen (DE). (81) Bestimmungsstaaten: BR, CA, HU, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Mit geänderten Ansprüchen.</i>		

(54) Title: SUBSTITUTED 3-PHENYLURACILS AS HERBICIDES

(54) Bezeichnung: SUBSTITUIERTE-3-PHENYLURAZILE ALS HERBIZIDE



(I)



(57) Abstract

Disclosed are substituted 3-phenyluracils of formula (I) in which X¹ to X⁴ = O or S; W = optionally substituted -CH=O, -CH=S, -CH=NH, -CH(X³R⁶)(X⁴R⁷), (a), (b), (c), (d) or (e); R⁶ and R⁷ = C₁-C₆ alkyl, C₃-C₆ alkenyl, C₃-C₆ alkynyl, C₁-C₆-alkoxy-C₁-C₆-alkyl or together a carbon chain; R¹⁰ = H, OH, SH, an ether group, a thioether group, optionally substituted C₁-C₆ alkyl, C₃-C₆ alkenyl, C₃-C₆ alkynyl, C₃-C₇ cycloalkyl, optionally substituted amino or optionally substituted phenyl; R¹ = halogen, CN, NO₂, or CF₃; R² = H or halogen; R³ = H, C₁-C₆ alkyl, C₃-C₆ alkenyl, C₃-C₆ alkynyl, C₃-C₈ cycloalkyl, C₃-C₈ cycloalkylcarbonyl, C₁-C₆ cyanoalkyl, C₁-C₆ haloalkyl, C₁-C₆-alkoxy-C₁-C₆-alkyl, CHO, C₁-C₆ alkanoyl, C₁-C₆ alkoxycarbonyl, C₁-C₆ haloalkylcarbonyl, optionally substituted amino, optionally substituted phenyl or phenyl-C₁-C₆-alkyl; R⁴ and R⁵ = H, CN, halogen, optionally substituted C₁-C₆ alkyl, C₂-C₆ alkenyl, C₂-C₆ alkynyl, C₃-C₇ cycloalkyl or optionally substituted phenyl; R⁵ also = NO₂, CHO, C₁-C₆ alkylcarbonyl, C₁-C₆ haloalkylcarbonyl, C₁-C₆ alkoxycarbonyl, or optionally substituted amino or R⁴ + R⁵ = an optionally substituted carbon chain; except for R⁴ = CF₃ and simultaneously R⁵ = H when W = -CH=CH-CO-R¹⁰ with R¹⁰ = C₁-C₆ alkoxy or C₃-C₇-cycloalkoxy; plus the salts and enol ethers of (I) with R³ = H. Use: dessiccation/defoliation of plants; insecticides; herbicides.

(57) Zusammenfassung Substituierte 3-Phenylurazole (I), in der $X^1-X^4 = O, S$; $W =$ geg. subst. $-CH=O$, $-CH=S$, $-CH=NH$, $-CH(X^3R^6)(X^4R^7)$, (a), (b), (c), (d) oder (e); $R^6, R^7 = C_1-C_6$ -Alkyl, C_3-C_6 -Alkenyl, C_3-C_6 -Alkynyl, C_1-C_6 -Alkoxy- C_1-C_6 -Alkyl oder zusammen C-Kette; $R^{10} = H, OH, SH$, Ether-, Thioethergruppe, geg. subst., C_1-C_6 -Alkyl, C_3-C_6 -Alkenyl, C_3-C_6 -Alkynyl, C_3-C_7 -Cycloalkyl, geg. subst. Amino, geg. subst. Phenyl; $R^1 =$ Halogen, CN, NO_2, CF_3 ; $R^2 = H, Halogen$; $R^3 = H, C_1-C_6$ -Alkyl, C_3-C_6 -Alkenyl, C_3-C_6 -Alkynyl, C_3-C_8 -Cycloalkyl, C_3-C_8 -Cycloalkylcarbonyl, C_1-C_6 -Cyanoalkyl, C_1-C_6 -Halogenalkyl, C_1-C_6 -Alkoxy- C_1-C_6 -Alkyl, CHO, C_1-C_6 -Alkanoyl, C_1-C_6 -Alkoxy- C_1-C_6 -Alkyl, C_1-C_6 -Halogenalkylcarbonyl, geg. subst. Amino, geg. subst. Phenyl oder Phenyl- C_1-C_6 -Alkyl; $R^4, R^5 = H, CN, Halogen$, geg. subst. C_1-C_6 -Alkyl, C_2-C_6 -Alkenyl, C_2-C_6 -Alkynyl, C_3-C_7 -Cycloalkyl, geg. subst. Phenyl; $R^5 =$ zusätzlich NO_2, CHO , C_1-C_6 -Alkylcarbonyl, C_1-C_6 -Halogenalkylcarbonyl, C_1-C_6 -Alkoxy- C_1-C_6 -Alkyl, geg. subst. Amino oder $R^4 + R^5 =$ geg. subst. Kohlenstoffkette; ausgenommen $R^4 = CF_3$ und gleichzeitig $R^5 = H$, wenn $W = -CH=CH-CO-R^{10}$ mit $R^{10} = C_1-C_6$ -Alkoxy oder C_3-C_7 -Cycloalkoxy; sowie die Salze und Enoether von (I) mit $R^3 = H$. Verwendung: Desiccation/Defoliation von Pflanzen; Insektizide, Herbizide.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

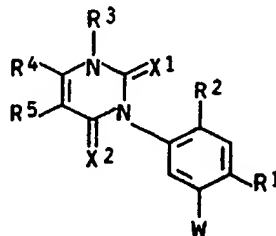
Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FI	Finnland	MR	Mauritanien
AU	Australien	FR	Frankreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GA	Gabon	NL	Niederlande
BE	Belgien	GB	Vereinigtes Königreich	NO	Norwegen
BF	Burkina Faso	GN	Guinea	NZ	Neuseeland
BG	Bulgarien	GR	Griechenland	PL	Polen
BJ	Benin	HU	Ungarn	PT	Portugal
BR	Brasilien	IE	Irland	RO	Rumänien
CA	Kanada	IT	Italien	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SK	Slowakische Republik
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SU	Sowjet Union
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TD	Tschad
CZ	Tschechische Republik	MC	Monaco	TG	Togo
DE	Deutschland	MG	Madagaskar	UA	Ukraine
DK	Dänemark	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
ES	Spanien	MN	Mongolei		

SUBSTITUIERTE-3-PHENYLURAZILE ALS HERBIZIDE

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft neue substituierte 3-Phenylurazile der allgemeinen Formel I



I

in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

- 10 x1, x2

Sauerstoff oder Schwefel;

W

- 15 -C(R8)=X5, -C(R8)(X3R6)(X4R7), -C(R8)=C(R9)-CN,
-C(R8)=C(R9)-CO-R10, -CH(R8)-CH(R9)-CO-R10,
-C(R8)=C(R9)-CH2-CO-R10, -C(R8)=C(R9)-C(R11)=C(R12)-CO-R10 oder
-C(R8)=C(R9)-CH2-CH(R13)-CO-R10 mit

x3, x4 Sauerstoff oder Schwefel;

20

x5 Sauerstoff, Schwefel oder ein Rest -NR14, mit

25

R14 Wasserstoff, Hydroxyl, C1-C6-Alkyl, C3-C6-Alkenyl,
C3-C6-Alkynyl, C3-C7-Cycloalkyl,
C1-C6-Halogenalkyl, C1-C6-Alkoxy-C1-C6-alkyl,
C1-C6-Alkoxy, C3-C6-Alkenyloxy, C3-C6-Alkinyloxy,
C5-C7-Cycloalkoxy, C5-C7-Cycloalkenyloxy,
C1-C6-Halogenalkoxy, C3-C6-Halogenalkenyloxy,
Hydroxy-C1-C6-alkoxy, Cyano-C1-C6-alkoxy,
30 C3-C7-Cycloalkyl-C1-C6-alkoxy,
C1-C6-Alkoxy-C1-C6-alkoxy, C1-C6-Alkoxy-
C3-C6-alkenyloxy, C1-C6-Alkylcarbonyloxy,
C1-C6-Halogenalkylcarbonyloxy,

- 5 C₁-C₆-Alkylcarbamoxyloxy, C₁-C₆-Halogen-alkylcarbamoxyloxy, C₁-C₆-Alkoxy-carbonyl-C₂-C₆-alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio-C₁-C₆-alkoxy, Di-(C₁-C₆-alkyl)-amino-C₁-C₆-alkoxy, Phenyl, das einen bis drei der folgenden Substituenten tragen kann: Cyano, Nitro, Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy und C₁-C₆-Alkoxy-carbonyl, Phenyl-C₁-C₆-alkoxy, Phenyl-C₃-C₆-alkenyloxy oder Phenyl-C₃-C₆-alkinyl-
10 oxy, wobei jeweils eine oder zwei Methylengruppen der Kohlenstoffketten durch -O-, -S- oder -N(C₁-C₆-Alkyl)- ersetzt sein können und wobei der Phenylring jeweils einen bis drei der folgenden Substituenten tragen kann: Cyano, Nitro, Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy und C₁-C₆-Alkoxy-carbonyl, Hetero-
15 cyclyl, Heterocyclyl-C₁-C₆-alkoxy, Heterocyclyl-C₃-C₆-alkenyloxy, Heterocyclyl-C₃-C₆-alkinyloxy, wobei jeweils eine oder zwei Methylengruppen der Kohlenstoffketten durch -O-, -S- oder
20 -N(C₁-C₆-Alkyl)- ersetzt sein können und wobei der Heterocyclylring drei- bis siebengliedrig, gesättigt, ungesättigt oder aromatisch sein kann und ein bis vier Heteroatome ausgewählt aus einer Gruppe von ein oder zwei Sauerstoff- oder
25 Schwefel- und bis zu vier Stickstoffatomen enthalten kann und darüber hinaus ein bis drei der folgenden Substituenten tragen kann: Cyano, Nitro, Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy oder
30 C₁-C₆-Alkoxy-carbonyl, oder -N(R¹⁵)R¹⁶, wobei
- R¹⁵, R¹⁶
35 Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Alkynyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₆-Halogen-alkyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Alkyl-carbonyl, C₁-C₆-Alkoxy-carbonyl, C₁-C₆-Alkoxy-carbonyl-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Alkoxy-carbonyl-C₂-C₆-alkenyl, wobei die Alkenylkette
40 zusätzlich ein bis drei der folgenden Reste tragen kann: Halogen und Cyano oder Phenyl, das einen bis

drei der folgenden Substituenten tragen kann:
Cyano, Nitro, Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogen-
alkyl, C₃-C₆-Alkenyl, C₁-C₆-Alkoxy und
C₁-C₆-Alkoxycarbonyl, oder

5

R₁₅ und R₁₆ zusammen mit dem gemeinsamen
Stickstoffatom einen gesättigten oder unge-
sättigten 4-7-gliedrigen Heterocyclus, wobei ein
Ringglied durch -O-, -S-, -N=, -NH- oder
-N(C₁-C₆-Alkyl)- ersetzt sein kann,

10

bedeuten;

R₆, R₇

15

C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₃-C₆-Alkenyl,
C₃-C₆-Alkinyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl oder

20

R₆ und R₇ zusammen eine gesättigte oder ungesättigte,
zwei- bis viergliedrige Kohlenstoffkette, die einen
Oxosubstituenten tragen kann, wobei ein Glied dieser
Kette durch ein den Variablen X³ und X⁴ nicht
benachbartes Sauerstoff-, Schwefel- oder Stickstoffatom
ersetzt sein kann, und wobei die Kette ein bis drei der
folgenden Reste tragen kann: Cyano, Nitro, Amino,
Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₁-C₆-Alkoxy,
C₂-C₆-Alkenyloxy, C₂-C₆-Alkinyloxy, C₁-C₆-Halogenalkyl,
Cyano-C₁-C₆-alkyl, Hydroxy-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Alkoxy-
C₁-C₆-alkyl, C₃-C₆-Alkenyloxy-C₁-C₆-alkyl, C₃-C₆-Alk-
inyloxy-C₁-C₆-alkyl, C₃-C₇-Cycloalkyl,
C₃-C₇-Cycloalkoxy, Carboxy, C₁-C₆-Alkoxycarbonyl,
C₁-C₆-Alkyl-carbonyloxy-C₁-C₆-alkyl und Phenyl das

25

30

35

40

einen bis drei der folgenden Reste tragen kann:
Halogen, Cyano, Nitro, Amino, C₁-C₆-Alkyl,
C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy und C₁-C₆-Alkoxy-
carbonyl und wobei die Kette außerdem durch einen
ankondensierten oder spiroverknüpften drei bis
siebengliedrigen Ring substituiert sein kann, wobei ein
bis zwei Kohlenstoffatome dieses Rings durch
Sauerstoff-, Schwefel- und gegebenenfalls
C₁-C₆-Alkylsubstituierte Stickstoffatome ersetzt sein
dürfen und dieser Ring ein bis zwei der folgenden
Substituenten tragen kann: Cyano, C₁-C₆-Alkyl,

- C₂-C₆-Alkenyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Cyanoalkyl,
C₁-C₆-Halogenalkyl und C₁-C₆-Alkoxycarbonyl;
- 5 R₈ Wasserstoff, Cyano, C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-
Alkynyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₃-C₇-Cycloalkyl, C₁-C₆-
Alkoxy-C₁-C₆-alkyl oder C₁-C₆-Alkoxycarbonyl;
- 10 R₉, R₁₂ Wasserstoff, Cyano, Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy,
Halogen-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Alkylcarbonyl oder C₁-C₆-
Alkoxycarbonyl;
- 15 R₁₀ Wasserstoff, O-R₁₇, S-R₁₇, C₁-C₆-Alkyl, das noch einen
oder zwei C₁-C₆-Alkoxy substituenten tragen kann, C₃-C₆-
Alkenyl, C₃-C₆-Alkynyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₃-C₇-
Cycloalkyl, C₁-C₆-Alkylthio-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Alkyl-
iminooxy, -N(R₁₅)R₁₆ oder Phenyl, welches einen bis
20 drei der folgenden Substituenten tragen kann: Cyano,
Nitro, Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₁-C₆-
Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy oder C₁-C₆-Alkoxycarbonyl;
- 25 R₁₇ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Alkenyl,
C₃-C₆-Alkynyl, C₃-C₇-Cycloalkyl, C₁-C₆-Halogen-
alkyl, C₃-C₆-Halogenalkenyl, Cyano-C₁-C₆-alkyl,
C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Alkylthio-
C₁-C₆-alkyl oder C₁-C₆-Alkyl-oximino-C₁-C₆-alkyl,
C₁-C₆-Alkylcarbonyl, C₁-C₆-Alkoxycarbonyl,
C₁-C₆-Alkylcarbonyl-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Alkoxy-
30 carbonyl-C₁-C₆-alkyl, Phenyl oder Phenyl-C₁-C₆-
alkyl, wobei die Phenylreste jeweils einen bis
drei der folgenden Substituenten tragen können:
Cyano, Nitro, Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogen-
alkyl, C₃-C₆-Alkenyl, C₁-C₆-Alkoxy und C₁-C₆-Alk-
oxycarbonyl;
- 35 R₁₁ Wasserstoff, Cyano, Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-
Alkenyl, C₃-C₆-Alkynyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl,
C₁-C₆-Alkylcarbonyl, C₁-C₆-Alkoxycarbonyl, -NR₁₈R₁₉,
wobei R₁₈ und R₁₉ die Bedeutungen von R₁₅ und R₁₆
40 haben, oder Phenyl, das noch einen bis drei der

folgenden Substituenten tragen kann: Cyano, Nitro, Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₃-C₆-Alkenyl, C₁-C₆-Alkoxy und C₁-C₆-Alkoxy-carbonyl;

- 5 R13 Wasserstoff, Cyano, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy-carbonyl;

- oder R⁹ und R¹⁰ zusammen eine zwei- bis fünfgliedrige Kohlenstoffkette, wobei ein Kohlenstoffatom dieser Kette durch
 10 Sauerstoff, Schwefel oder gegebenenfalls C₁-C₆-Alkyl substituiertes Stickstoff ersetzt sein kann,

R¹
 Halogen, Cyano, Nitro oder Trifluormethyl;

15

R²
 Wasserstoff oder Halogen;

R³

- 20 Wasserstoff, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Alkinyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₃-C₈-Cycloalkylcarbonyl, Cyano-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl, Formyl, C₁-C₆-Alkanoyl, C₁-C₆-Alkoxy-carbonyl, C₁-C₆-Halogenalkylcarbonyl, C₁-C₆-Alkylcarbonyl-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Alkoxy-carbonyl-C₁-C₆-alkyl

25

eine Gruppe -N(R²⁰)R²¹, wobei R²⁰ und R²¹ für eine der Bedeutungen von R¹⁵ und R¹⁶ stehen,

- 30 Phenyl oder Phenyl-C₁-C₆-alkyl, wobei der Phenylring jeweils einen bis drei der folgenden Reste tragen kann: Cyano, Nitro, Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy und C₁-C₆-Alkoxy-carbonyl;

R⁴

- 35 Wasserstoff, Cyano, Nitro, Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkinyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Hydroxyalkyl, Cyano-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Alkylthio-C₁-C₆-alkyl oder Phenyl, welches einen bis drei der folgenden Reste tragen kann:
 40 Cyano, Nitro, Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy und C₁-C₆-Alkoxy-carbonyl;

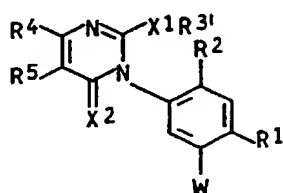
- R⁵
Wasserstoff, Cyano, Nitro, Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl,
C₂-C₆-Alkinyl, C₃-C₇-Cycloalkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl,
C₁-C₆-Hydroxyalkyl, Cyano-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl,
5 C₁-C₆-Alkylthio-C₁-C₆-alkyl, Formyl, C₁-C₆-Alkylcarbonyl,
C₁-C₆-Halogenalkylcarbonyl, C₁-C₆-Alkoxycarbonyl,
C₁-C₆-Alkoxycarbonyl-C₂-C₆-alkenyl, -N(R²²)R²³, wobei R²² und
R²³ für eine der Bedeutungen von R¹⁵ und R¹⁶ stehen, Phenyl,
welches einen bis drei der folgenden Reste tragen kann: Cyano,
10 Nitro, Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₁-C₆-Halogenalkyl,
C₁-C₆-Alkoxy und C₁-C₆-Alkoxycarbonyl, oder

- R⁴ und R⁵ zusammen eine gesättigte oder ungesättigte 3- oder 4-
gliedrige Kohlenstoffkette, welche ein bis drei der folgenden
15 Heteroatome enthalten kann: 1 oder 2 Sauerstoffatomen, 1 oder
2 Schwefelatomen und 1 bis 3 Stickstoffatomen, wobei die Kette
noch ein bis drei der folgenden Reste tragen kann: Cyano, Nitro,
Amino, Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-
Alkylthio und C₁-C₆-Alkoxycarbonyl;

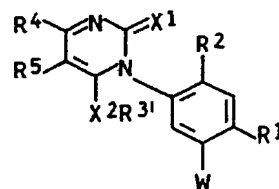
- 20 mit der Maßgabe, daß nicht gleichzeitig R⁴ die Trifluormethyl-
gruppe R⁵ Wasserstoff sein können, wenn W eine Gruppe
-CH=CH-CO-R¹⁰ mit R¹⁰ C₁-C₆-Alkoxy oder C₃-C₇-Cycloalkoxy
bedeutet, und mit der Maßgabe, daß R⁴ und R⁵ nicht gleichzeitig
25 Wasserstoff bedeuten, wenn W für CH(R⁸)-CH(R⁹)-CO-R¹⁰ und R⁹
nicht für Halogen stehen,

sowie die Salze und Enoether derjenigen Verbindungen I, bei
denen R³ Wasserstoff bedeutet.

- 30 Außerdem betrifft die Erfindung herbizid wirksame 3-Phenyl-
urazile der allgemeinen Formeln Ia und Ib



Ia



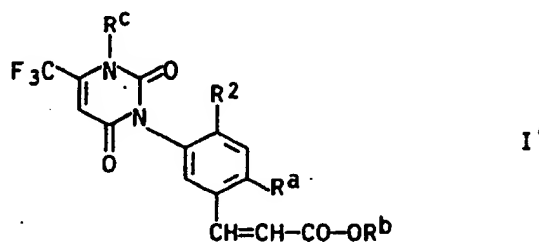
Ib

in denen R^3 eine C_1 - C_6 -Alkylgruppe, eine C_3 - C_6 -Alkenylgruppe oder eine C_3 - C_6 -Alkynylgruppe bedeutet.

Des weiteren betrifft die Erfindung herbizide, pestizide und das Wachstum der Pflanzen regulierende Mittel, welche diese Verbindungen als wirksame Substanzen enthalten.

Aus der US 4,979,982 sind herbizid wirksame 3-Phenylurazile der Formel I' bekannt

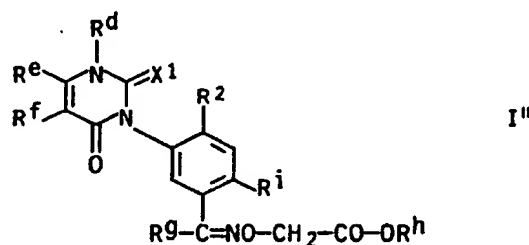
10



wobei R^a Wasserstoff oder Halogen, R^b C_1 - C_{12} -Alkyl oder Cycloalkyl und R^c C_1 - C_{12} -Alkyl oder C_3 - C_{12} -Alkenyl bedeuten.

Ferner werden in der EP-A 408 382 u.a. Strukturen der Formel I''

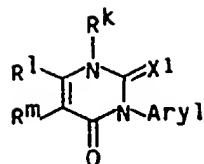
15



wobei R^d für Wasserstoff, Alkyl, Hydroxymethyl oder Halogenalkyl, R^e für Halogenalkyl, R^f für Wasserstoff, Alkyl, Halogenalkyl, Hydroxymethyl, Halogen oder Nitro, X^1 für Sauerstoff oder Schwefel, R^9 für Wasserstoff, Alkyl, Alkoxy oder Alkoxyalkyl und R^h für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Halogenalkyl, Phenyl oder Benzyl und R^i für Halogen, Nitro oder Cyano stehen, beschrieben.

Außerdem lehrt die CH 482 402 Unkrautbekämpfungsmittel, die als Wirkstoffe u.a. substituierte Urazile und Thiourazile der Formel I'''

25

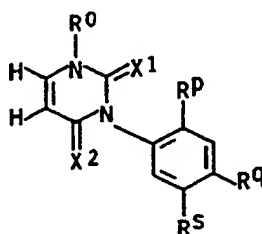


I'''

enthalten, wobei Aryl einen gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Hydroxyl, Alkoxy, Cyano, Alkylthio, Alkyl oder Nitro substituierten Arylrest, R^k Dialkylphosphoryl, Alkyl, Alkenyl, Cyano, Wasserstoff, geg. subst. Alkyl, geg. subst. Carbamyl, geg. subst. Thiocarbamyl, geg. subst. Mercapto oder Acyl, R^l Alkyl, Alkoxy, Wasserstoff, Chlor oder Brom und R^m Alkylthio, Alkoxy, Alkylthioalkyl, Alkenyl, Cyano, Thiocyano, Nitro, Halogen, Wasserstoff oder geg. subst. Alkyl oder R^l und R^m zusammen eine Tri-, Tetra- oder Pentamethylenkette, bedeuten.

10

Außerdem sind der WO-A 87/07 602 u.a. Verbindungen der Formel I''



IV

zu entnehmen, wobei R^P und R^Q Alkyl, Alkenyl, Alkinyl oder Halogen und R^S u.a. eine Cyano-, subst. Alkylcarbonyl-, Carbonyl- oder Alkoxy-carbonyl-alkylgruppe bedeuten und R^0 Wasserstoff, Alkyl, Alkylcarbonyl, Alkenyl und Alkinyl bedeuten.

15

Andere 3-Arylurazile vom Typ der Verbindungen I sind beispielsweise den folgenden Druckschriften zu entnehmen: EP-A 195 346, EP-A 260 621, EP-A 438 209, WO 88/10254, WO 89/02891 und WO 89/03825, EP-A 473 551, WO 91/00278, WO 90/15057, EP-A 255 047, EP-A 438 209, EP-A 408 382, EP-A 476 697, EP-A 420 194, US-A 4 981 508, WO 91/07393, US-A 3 981 715, DE-A 37 12 782.

25

Die Selektivität dieser bekannten Herbizide bezüglich der Schäd-pflanzen vermag jedoch nur bedingt zu befriedigen, so daß der Erfindung neue herbizid wirksame Verbindungen als Aufgabe zu-grunde lagen, mit denen sich (bei guter Verträglichkeit für die Nutzpflanzen) die Schäd-pflanzen besser als bisher gezielt be-kämpfen lassen.

30

Demgemäß wurden die eingangs definierten substituierten 3-Phenyl-urazile I, Ia und Ib gefunden.

- 5 Außerdem wurden herbizide Mittel gefunden, die diese Substanzen enthalten und eine gute herbizide Wirkung besitzen. Sie sind verträglich und somit selektiv in breitblättrigen Kulturen sowie in monokotylen Gewächsen, welche nicht zu den Gramineen zählen.

- 10 Die erfindungsgemäßen Verbindungen I, Ia und Ib eignen sich des weiteren als Defoliations- bzw. Desiccationsmittel in z.B. Baumwolle, Kartoffel, Raps, Sonnenblume, Sojabohne oder Ackerbohnen. Einige Verbindungen I sind ferner brauchbar zur Bekämpfung von Schädlingen, insbesondere Insekten.

- 15 Die vorstehend für die Substituenten R¹ bis R¹⁷ genannten Bedeutungen stellen Sammelbegriffe für eine individuelle Aufzählungen der einzelnen Gruppenmitglieder dar. Sämtliche Alkyl-, Alkenyl-, Alkynyl-, Halogenalkyl- und Halogenalkoxyteile können geradkettig oder verzweigt sein. Die Halogenalkyl- und Halogenalkoxyrest
20 können gleiche oder verschiedene Halogenatome tragen.

Im einzelnen bedeuten beispielsweise:

- 25 - Halogen: Fluor, Chlor, Brom und Jod, vorzugsweise Fluor und Chlor;
- 30 - C₁-C₆-Alkyl: Methyl, Ethyl, n-Propyl, 1-Methylethyl, n-Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, n-Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 2,2-Di-methylpropyl, 1-Ethylpropyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, n-Hexyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl,
35 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl und 1-Ethyl-2-methylpropyl, vorzugsweise Methyl, Ethyl, Isopropyl, n-Butyl und tert.-Butyl;

- C₂-C₆-Alkenyl: Vinyl und C₃-C₆-Alkenyl wie Prop-1-en-1-yl, Prop-2-en-1-yl, 1-Methylethenyl, n-Buten-1-yl, n-Buten-2-yl, n-Buten-3-yl, 1-Methyl-prop-1-en-1-yl, 2-Methyl-prop-1-en-1-yl, 1-Methyl-prop-2-en-1-yl, 2-Methyl-prop-2-en-1-yl, n-Penten-1-yl, n-Penten-2-yl, n-Penten-3-yl, n-Penten-4-yl, 1-Methyl-but-1-en-1-yl, 2-Methyl-but-1-en-1-yl, 3-Methyl-but-1-en-1-yl, 1-Methyl-but-2-en-1-yl, 2-Methyl-but-2-en-1-yl, 3-Methyl-but-2-en-1-yl, 1-Methyl-but-3-en-1-yl, 2-Methyl-but-3-en-1-yl, 3-Methyl-but-3-en-1-yl, 1,1-Dimethyl-prop-2-en-1-yl, 1,2-Dimethyl-prop-1-en-1-yl, 1,2-Dimethyl-prop-2-en-1-yl, 1-Ethyl-prop-1-en-2-yl, 1-Ethyl-prop-2-en-1-yl, n-Hex-1-en-1-yl, n-Hex-2-en-1-yl, n-Hex-3-en-1-yl, n-Hex-4-en-1-yl, n-Hex-5-en-1-yl, 1-Methyl-pent-1-en-1-yl, 2-Methyl-pent-1-en-1-yl, 3-Methyl-pent-1-en-1-yl, 4-Methyl-pent-1-en-1-yl, 1-Methyl-pent-2-en-1-yl, 2-Methyl-pent-2-en-1-yl, 3-Methyl-pent-2-en-1-yl, 4-Methyl-pent-2-en-1-yl, 1-Methyl-pent-3-en-1-yl, 2-Methyl-pent-3-en-1-yl, 3-Methyl-pent-3-en-1-yl, 4-Methyl-pent-3-en-1-yl, 1-Methyl-pent-4-en-1-yl, 2-Methyl-pent-4-en-1-yl, 3-Methyl-pent-4-en-1-yl, 4-Methyl-pent-4-en-1-yl, 1,1-Dimethyl-but-2-en-1-yl, 1,1-Dimethyl-but-3-en-1-yl, 1,2-Dimethyl-but-1-en-1-yl, 1,2-Dimethyl-but-2-en-1-yl, 1,2-Dimethyl-but-3-en-1-yl, 1,3-Dimethyl-but-1-en-1-yl, 1,3-Dimethyl-but-2-en-1-yl, 1,3-Dimethyl-but-3-en-1-yl, 2,2-Dimethyl-but-3-en-1-yl, 2,3-Dimethyl-but-1-en-1-yl, 2,3-Dimethyl-but-2-en-1-yl, 2,3-Dimethyl-but-3-en-1-yl, 3,3-Dimethyl-but-1-en-1-yl, 3,3-Dimethyl-but-2-en-1-yl, 1-Ethyl-but-1-en-1-yl, 1-Ethyl-but-2-en-1-yl, 1-Ethyl-but-3-en-1-yl, 2-Ethyl-but-1-en-1-yl, 2-Ethyl-but-2-en-1-yl, 2-Ethyl-but-3-en-1-yl, 1,1,2-Trimethylprop-2-en-1-yl, 1-Ethyl-1-methyl-prop-2-en-1-yl, 1-Ethyl-2-methyl-prop-1-en-1-yl und 1-Ethyl-2-methyl-prop-2-en-1-yl, vorzugsweise Vinyl, Prop-2-en-1-yl und But-2-en-2-yl;
- C₂-C₆-Alkynyl: Ethynyl und C₃-C₆-Alkynyl wie Prop-1-in-1-yl, Prop-2-in-3-yl, n-But-1-in-1-yl, n-But-1-in-4-yl, n-But-2-in-1-yl, n-Pent-1-in-1-yl, n-Pent-1-in-3-yl, n-Pent-1-in-4-yl, n-Pent-1-in-5-yl, Pent-2-in-1-yl, Pent-2-in-4-yl, Pent-2-in-5-yl, 3-Methyl-but-1-in-1-yl, 3-Methyl-but-1-in-3-yl, 3-Methyl-but-1-in-4-yl, n-Hex-1-in-1-yl, n-Hex-1-in-3-yl, n-Hex-1-in-4-yl, n-Hex-1-in-5-yl, n-Hex-1-in-6-yl, n-Hex-2-

- in-1-yl, n-Hex-2-in-4-yl, n-Hex-2-in-5-yl, n-Hex-2-in-6-yl, n-Hex-3-in-1-yl, n-Hex-3-in-2-yl, 3-Methyl-pent-1-in-1-yl, 3-Methyl-pent-1-in-3-yl, 3-Methyl-pent-1-in-4-yl, 3-Methyl-pent-1-in-5-yl, 4-Methyl-pent-1-in-1-yl, 4-Methyl-pent-2-in-4-yl und 4-Methyl-pent-2-in-5-yl, vorzugsweise Prop-2-inyl;
- 5
- C₃-C₈-Cycloalkyl: Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl und Cyclooctyl, vorzugsweise Cyclopropyl, Cyclopentyl und Cyclohexyl;
- 10
- C₁-C₆-Halogenalkyl: Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlorfluormethyl, Dichlorfluormethyl, Chlordifluormethyl, 1-Fluorethyl, 2-Fluorethyl, 2,2-Difluorethyl,
- 15
- 2,2,2-Trifluorethyl, 2-Chlor-2-fluorethyl, 2-Chlor-2,2-difluorethyl, 2,2-Dichlor-2-fluorethyl, 2,2,2-Trichlorethyl, Pentafluorethyl und 3-Chlorpropyl, vorzugsweise Trifluormethyl;
- 20
- Hydroxy-(C₁-C₆)-alkyl: Hydroxymethyl, 1-Hydroxyeth-1-yl, 2-Hydroxyeth-1-yl, 1-Hydroxy-prop-1-yl, 2-Hydroxy-prop-1-yl, 3-Hydroxy-prop-1-yl, 1-Hydroxy-prop-2-yl, 2-Hydroxy-prop-2-yl, 1-Hydroxy-but-1-yl, 2-Hydroxy-but-1-yl, 3-Hydroxy-but-1-yl, 4-Hydroxy-but-1-yl, 1-Hydroxy-but-2-yl, 2-Hydroxy-but-2-yl, 1-Hydroxy-but-3-yl, 2-Hydroxy-but-3-yl, 1-Hydroxy-2-methyl-prop-3-yl, 2-Hydroxy-2-methyl-prop-3-yl, 3-Hydroxy-2-methyl-prop-3-yl und 2-Hydroxymethyl-prop-2-yl, vorzugsweise Hydroxymethyl;
- 25
- 30
- Cyano-(C₁-C₆)-alkyl: Cyanomethyl, 1-Cyanoeth-1-yl, 2-Cyanoeth-1-yl, 1-Cyano-prop-1-yl, 2-Cyano-prop-1-yl, 3-Cyano-prop-1-yl, 1-Cyano-prop-2-yl, 2-Cyano-prop-2-yl, 1-Cyano-but-1-yl, 2-Cyano-but-1-yl, 3-Cyano-but-1-yl, 4-Cyano-but-1-yl, 1-Cyano-but-2-yl, 2-Cyano-but-2-yl, 1-Cyano-but-3-yl,
- 35
- 2-Cyano-but-3-yl, 1-Cyano-2-methyl-prop-3-yl, 2-Cyano-2-methyl-prop-3-yl, 3-Cyano-2-methyl-prop-3-yl, und 2-Cyano-methyl-prop-2-yl, vorzugsweise Cyanomethyl;

- Amino-(C₁-C₆)-alkyl: Aminomethyl, 1-Aminoethyl, 2-Aminoethyl, 1-Aminoprop-1-yl, 2-Aminoprop-1-yl, 3-Aminoprop-1-yl, 1-Aminobut-1-yl, 2-Aminobut-1-yl, 3-Aminobut-1-yl, 4-Aminobut-1-yl, 1-Aminobut-2-yl, 2-Aminobut-2-yl, 3-Aminobut-2-yl, 5 3-Aminobut-2-yl, 4-Aminobut-2-yl, 1-(Aminomethyl)-eth-1-yl, 1-(Aminomethyl)-1-(methyl)-eth-1-yl, und 1-(Aminomethyl)-prop-1-yl, vorzugsweise Aminomethyl;
- Phenyl-C₁-C₆-alkyl: Benzyl, 1-Phenylethyl, 2-Phenylethyl, 10 1-Phenylprop-1-yl, 2-Phenylprop-1-yl, 3-Phenylprop-1-yl, 1-Phenylbut-1-yl, 2-Phenylbut-1-yl, 3-Phenylbut-1-yl, 4-Phenylbut-1-yl, 1-Phenylbut-2-yl, 2-Phenylbut-2-yl, 3-Phenylbut-2-yl, 3-Phenylbut-2-yl, 4-Phenylbut-2-yl, 1-(Phenylmethyl)-eth-1-yl, 1-(Phenylmethyl)-1-(methyl)-15 eth-1-yl, und 1-(Phenylmethyl)-prop-1-yl, vorzugsweise Benzyl;
- C₁-C₆-Alkoxy: Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, 1-Methylethoxy, n-Butoxy, 1-Methyl-propoxy, 2-Methylpropoxy, 1,1-Dimethyl-20 ethoxy, n-Pentoxy, 1-Methylbutoxy, 2-Methylbutoxy, 3-Methylbutoxy, 1,1-Dimethylpropoxy, 1,2-Dimethylpropoxy, 2,2-Dimethylpropoxy, 1-Ethylpropoxy, n-Hexoxy, 1-Methylpentoxy, 2-Methylpentoxy, 3-Methylpentoxy, 4-Methylpentoxy, 1,1-Di-25 methylbutoxy, 1,2-Dimethylbutoxy, 1,3-Dimethylbutoxy, 2,2-Dimethylbutoxy, 2,3-Dimethylbutoxy, 3,3-Dimethylbutoxy, 1-Ethylbutoxy, 2-Ethylbutoxy, 1,1,2-Trimethylpropoxy, 1,2,2-Trimethylpropoxy, 1-Ethyl-1-methylpropoxy und 1-Ethyl-2-methylpropoxy, vorzugsweise C₁-C₄-Alkoxy wie Methoxy und Ethoxy;
- C₁-C₆-Halogenalkoxy: 2-Fluorethyloxy, 2,2-Difluorethyloxy, 30 2,2,2-Trifluorethyloxy, 2-Chlor-2-fluorethyloxy, 2-Chlor-2,2-difluorethyloxy, 2,2-Dichlor-2-fluorethyloxy, 2,2,2-Trichlorethyloxy und 3-Brom-prop-1-yloxy;
- C₁-C₆-Alkylthio: Methylthio, Ethylthio, n-Propylthio, 1-Methylethylthio, n-Butylthio, 1-Methyl-propylthio, 2-Methylpropylthio, 1,1-Dimethylethylthio, n-Pentylthio, 1-Methylbutylthio, 2-Methylbutylthio, 3-Methylbutylthio, 40 1,1-Dimethylpropylthio, 1,2-Dimethylpropylthio, 2,2-Dimethylpropylthio, 1-Ethylpropylthio, n-Hexylthio, 1-Methyl-

- pentylthio, 2-Methylpentylthio, 3-Methylpentylthio, 4-Methylpentylthio, 1,1-Dimethylbutylthio, 1,2-Dimethylbutylthio, 1,3-Dimethylbutylthio, 2,2-Dimethylbutylthio, 2,3-Dimethylbutylthio, 3,3-Dimethylbutylthio, 1-Ethylbutylthio, 2-Ethylbutylthio, 1,1,2-Trimethylpropylthio, 1,2,2-Trimethylpropylthio, 1-Ethyl-1-methylpropylthio und 1-Ethyl-2-methylpropylthio, vorzugsweise C₁-C₄-Alkylthio wie Methylthio und Ethylthio;
- 5
- 10 - C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl: Methoxymethyl, Ethoxymethyl, n-Propoxymethyl, (1-Methylethoxy)methyl, n-Butoxymethyl, (1-Methylpropoxy)methyl, (2-Methylpropoxy)methyl, (1,1-Dimethylethoxy)methyl, Methoxyethyl, Ethoxyethyl, n-Propoxyethyl, (1-Methylethoxy)ethyl, n-Butoxyethyl, (1-Methylpropoxy)ethyl, (2-Methylpropoxy)ethyl, (1,1-Dimethylethoxy)ethyl, 3-(Methoxy)propyl, 2-(Methoxy)propyl und 2-(Ethoxy)propyl, vorzugsweise C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₂-alkyl wie Methoxymethyl, Ethoxymethyl, 2-Methoxyethyl und 2-Ethoxyethyl;
- 15
- 20 - C₁-C₆-Alkylamino: Methylamino, Ethylamino, n-Propylamino, 1-Methylethylamino, n-Butylamino, 1-Methylpropylamino, 2-Methylpropylamino, 1,1-Dimethylethylamino, n-Pentylamino, 1-Methylbutylamino, 2-Methylbutylamino, 3-Methylbutylamino, 2,2-Dimethylpropylamino, 1-Ethylpropylamino, n-Hexylamino, 1,1-Dimethylpropylamino, 1,2-Dimethylpropylamino, 1-Methylpentylamino, 2-Methylpentylamino, 3-Methylpentylamino, 4-Methylpentylamino, 1,1-Dimethylbutylamino, 1,2-Dimethylbutylamino, 1,3-Dimethylbutylamino, 2,2-Dimethylbutylamino, 2,3-Dimethylbutylamino, 3,3-Dimethylbutylamino, 1-Ethylbutylamino, 2-Ethylbutylamino, 1,1,2-Trimethylpropylamino, 1,2,2-Trimethylpropylamino, 1-Ethyl-1-methylpropylamino und 1-Ethyl-2-methylpropylamino, vorzugsweise C₁-C₄-Alkylamino wie Methylamino und Ethylamino;
- 25
- 30
- 35 - Di-(C₁-C₆)-alkylamino: N,N-Dimethylamino, N,N-Diethylamino, N,N-Dipropylamino, N,N-Di-(1-methylethyl)amino, N,N-Dibutylamino, N,N-Di-(1-methylpropyl)amino, N,N-Di-(2-methylpropyl)amino, N,N-Di-(1,1-dimethylethyl)amino, N-Ethyl-N-methylamino, N-Methyl-N-propylamino, N-Methyl-N-(1-methylethyl)amino, N-Butyl-N-methylamino, N-Methyl-N-(1-methylpropyl)amino, N-Methyl-N-(2-methylpropyl)amino, N-(1,1-Di-
- 40

methylethyl)-N-methylamino, N-Ethyl-N-propylamino, N-Ethyl-N-(1-methyl-ethyl)amino, N-Butyl-N-ethylamino, N-Ethyl-N-(1-methyl-propyl)amino, N-Ethyl-N-(2-methylpropyl)amino, N-Ethyl-N-(1,1-dimethylethyl)amino, N-(1-Methylethyl)-N-propylamino, N-Butyl-N-propylamino, N-(1-Methylpropyl)-N-propylamino, N-(2-Methylpropyl)-N-propylamino, N-(1,1-Dimethylethyl)-N-propylamino, N-Butyl-N-(1-methyl-ethyl)amino, N-(1-Methylethyl)-N-(1-methylpropyl)amino, N-(1-Methylethyl)-N-(2-methylpropyl)amino, N-(1,1-Dimethylethyl)-N-(1-methylethyl)amino, N-Butyl-N-(1-methylpropyl)amino, N-Butyl-N-(2-methylpropyl)amino, N-Butyl-N-(1,1-dimethylethyl)amino, N-(1-Methylpropyl)-N-(2-methylpropyl)amino, N-(1,1-Dimethylethyl)-N-(1-methylpropyl)amino und N-(1,1-Dimethylethyl)-N-(2-methylpropyl)amino, vorzugsweise Dimethylamino und Diethylamino;

- C₁-C₆-Alkylcarbonyl: Methylcarbonyl, Ethylcarbonyl, Propylcarbonyl, 1-Methylethyl-carbonyl, Butylcarbonyl, 1-Methylpropylcarbonyl, 2-Methylpropylcarbonyl, 1,1-Dimethylethylcarbonyl, Pentylcarbonyl, 1-Methylbutylcarbonyl, 2-Methylbutylcarbonyl, 3-Methylbutylcarbonyl, 1,1-Dimethylpropylcarbonyl, 1,2-Dimethylpropylcarbonyl, 2,2-Dimethylpropylcarbonyl, 1-Ethylpropylcarbonyl, Hexylcarbonyl, 1-Methylpentylcarbonyl, 2-Methylpentylcarbonyl, 3-Methylpentylcarbonyl, 4-Methylpentylcarbonyl, 1,1-Dimethylbutylcarbonyl, 1,2-Dimethylbutylcarbonyl, 1,3-Dimethylbutylcarbonyl, 2,2-Dimethylbutylcarbonyl, 2,3-Dimethylbutylcarbonyl, 3,3-Dimethylbutylcarbonyl, 1-Ethylbutylcarbonyl, 2-Ethylbutylcarbonyl, 1,1,2-Trimethylpropylcarbonyl, 1,2,2-Trimethylpropylcarbonyl, 1-Ethyl-1-methylpropylcarbonyl und 1-Ethyl-2-methylpropylcarbonyl, vorzugsweise C₁-C₄-Alkylcarbonyl wie Methylcarbonyl und Ethylcarbonyl;

- C₁-C₆-Alkylcarbonyloxy: Methylcarbonyloxy, Ethylcarbonyloxy, n-Propylcarbonyloxy, 1-Methylethylcarbonyloxy, n-Butylcarbonyloxy, 1-Methylpropylcarbonyloxy, 2-Methylpropylcarbonyloxy, 1,1-Dimethylethylcarbonyloxy, n-Pentylcarbonyloxy, 1-Methylbutylcarbonyloxy, 2-Methylbutylcarbonyloxy, 3-Methylbutylcarbonyloxy, 1,1-Dimethylpropylcarbonyloxy, 1,2-Dimethylpropylcarbonyloxy, 2,2-Dimethylpropylcarbonyloxy, 1-Ethylpropylcarbonyloxy, n-Hexylcarbonyloxy, 1-Methyl-

- 5 pentylcarbonyloxy, 2-Methylpentylcarbonyloxy, 3-Methylpentylcarbonyloxy, 4-Methylpentylcarbonyloxy, 1,1-Dimethylbutylcarbonyloxy, 1,2-Dimethylbutylcarbonyloxy, 1,3-Dimethylbutylcarbonyloxy, 2,2-Dimethylbutylcarbonyloxy, 2,3-Dimethylbutylcarbonyloxy, 3,3-Dimethylbutylcarbonyloxy, 1-Ethylbutylcarbonyloxy, 2-Ethylbutylcarbonyloxy, 1,1,2-Trimethylpropylcarbonyloxy, 1,2,2-Trimethylpropylcarbonyloxy, 1-Ethyl-1-methylpropylcarbonyloxy und 1-Ethyl-2-methylpropylcarbonyloxy, vorzugsweise C₁-C₄-Alkylcarbonyloxy wie
- 10 Methylcarbonyloxy und Ethylcarbonyloxy;
- C₁-C₆-Alkylcarbamoxyloxy wie Methylcarbamoxyloxy, Ethylcarbamoxyloxy, Propylcarbamoxyloxy, 1-Methylethylcarbamoxyloxy, Butylcarbamoxyloxy, 1-Methylpropylcarbamoxyloxy, 2-Methylpropylcarbamoxyloxy, 1,1-Dimethylethylcarbamoxyloxy, Pentylcarbamoxyloxy, 1-Methylbutylcarbamoxyloxy, 2-Methylbutylcarbamoxyloxy, 3-Methylbutylcarbamoxyloxy, 1,1-Dimethylpropylcarbamoxyloxy, 1,2-Dimethylpropylcarbamoxyloxy, 2,2-Dimethylpropylcarbamoxyloxy, 1-Ethylpropylcarbamoxyloxy, Hexylcarbamoxyloxy, 1-Methylpentylcarbamoxyloxy, 2-Methylpentylcarbamoxyloxy, 3-Methylpentylcarbamoxyloxy, 4-Methylpentylcarbamoxyloxy, 1,1-Dimethylbutylcarbamoxyloxy, 1,2-Dimethylbutylcarbamoxyloxy, 1,3-Dimethylbutylcarbamoxyloxy, 2,2-Dimethylbutylcarbamoxyloxy, 2,3-Dimethylbutylcarbamoxyloxy, 3,3-Dimethylbutylcarbamoxyloxy, 1-Ethylbutylcarbamoxyloxy, 2-Ethylbutylcarbamoxyloxy, 1,1,2-Trimethylpropylcarbamoxyloxy, 1,2,2-Trimethylpropylcarbamoxyloxy, 1-Ethyl-1-methylpropylcarbamoxyloxy und 1-Ethyl-2-methylpropylcarbamoxyloxy, vorzugsweise C₁-C₄-Alkylcarbamoxyloxy, insbesondere
- 15 Methylcarbamoxyloxy und Ethylcarbamoxyloxy;
- 20 C₁-C₆-Halogenalkylcarbamoxyloxy, besonders C₁-C₂-Halogenalkylcarbamoxyloxy wie Chlormethylcarbamoxyloxy, Dichlormethylcarbamoxyloxy, Trichlormethylcarbamoxyloxy, Fluormethylcarbamoxyloxy, Difluormethylcarbamoxyloxy, Trifluormethylcarbamoxyloxy, Chlorfluormethylcarbamoxyloxy, Dichlorfluormethylcarbamoxyloxy, Chlordifluormethylcarbamoxyloxy, 1-Fluorethylcarbamoxyloxy, 2-Fluorethylcarbamoxyloxy,
- 25 3,3-Dimethylbutylcarbamoxyloxy, 1-Ethylbutylcarbamoxyloxy, 2-Ethylbutylcarbamoxyloxy, 1,1,2-Trimethylpropylcarbamoxyloxy, 1,2,2-Trimethylpropylcarbamoxyloxy, 1-Ethyl-1-methylpropylcarbamoxyloxy und 1-Ethyl-2-methylpropylcarbamoxyloxy, vorzugsweise C₁-C₄-Alkylcarbamoxyloxy, insbesondere
- 30 Methylcarbamoxyloxy und Ethylcarbamoxyloxy;
- 35 C₁-C₆-Halogenalkylcarbamoxyloxy, besonders C₁-C₂-Halogenalkylcarbamoxyloxy wie Chlormethylcarbamoxyloxy, Dichlormethylcarbamoxyloxy, Trichlormethylcarbamoxyloxy, Fluormethylcarbamoxyloxy, Difluormethylcarbamoxyloxy, Trifluormethylcarbamoxyloxy, Chlorfluormethylcarbamoxyloxy, Dichlorfluormethylcarbamoxyloxy, Chlordifluormethylcarbamoxyloxy, 1-Fluorethylcarbamoxyloxy, 2-Fluorethylcarbamoxyloxy,

- 2,2-Difluorethylcarbamoyloxy, 2,2,2-Trifluorethylcarbamoyloxy, 2-Chlor-2-fluorethylcarbamoyloxy, 2-Chlor-2,2-difluorethylcarbamoyloxy, 2,2-Dichlor-2-fluorethylcarbamoyloxy, 2,2,2-Trichlorethylcarbamoyloxy und Pentafluorethylcarbamoyloxy;
- 5
- C₁-C₂-Halogenalkylcarbonyloxy: Chloracetyl, Dichloracetyl, Trichloracetyl, Fluoracetyl, Difluoracetyl, Trifluoracetyl, Chlorfluoracetyl, Dichlorfluoracetyl, Chlordifluoracetyl, α-Fluorpropionyl, β-Fluorpropionyl, β,β,β-Difluorpropionyl, 10 β,β,β-Trifluorpropionyl, β-Chlor-β-fluorpropionyl, β-Chlor-β,β-difluorpropionyl, β,β-Dichlor-β-fluorpropionyl, β,β,β-Trichlorpropionyl und Pentafluorpropionyl, vorzugsweise Trichloracetyl und Trifluoracetyl;
- 15
- C₁-C₆-Alkoxycarbonyl-C₁-C₆-alkyl: Methoxycarbonylmethyl, Ethoxycarbonylmethyl, n-Propoxycarbonylmethyl, (1-Methylethoxycarbonyl)methyl, n-Butoxycarbonylmethyl, (1-Methylpropoxycarbonyl)methyl, (2-Methylpropoxycarbonyl)methyl, 20 (1,1-Dimethylethoxycarbonyl)methyl, Methoxycarbonylethyl, Ethoxycarbonylethyl, n-Propoxycarbonylethyl, (1-Methylethoxycarbonyl)ethyl, n-Butoxycarbonylethyl, (1-Methylpropoxycarbonyl)ethyl, (2-Methylpropoxycarbonyl)ethyl, (1,1-Dimethylethoxycarbonyl)ethyl, 3-(Methoxycarbonyl)-propyl, 2-(Methoxycarbonyl)propyl und 2-(Ethoxycarbonyl)-propyl; vorzugsweise C₁-C₄-Alkoxycarbonyl-C₁-C₂-alkyl wie Methoxycarbonylmethyl, Ethoxycarbonylmethyl, 2-Methoxycarbonylethyl und 2-Ethoxycarbonylethyl;
- 25
- 30 - Di-(C₁-C₆)-alkylamino-(C₁-C₆)-alkoxy: N,N-Dimethylaminoethoxy, N,N-Diethylaminoethoxy, N,N-Di(n-propyl)aminoethoxy, N,N-Di-(1-methylethyl)aminoethoxy, N,N-Dibutylaminoethoxy, N,N-Di-(1-methylpropyl)aminoethoxy, N,N-Di-(2-methylpropyl)aminoethoxy, N,N-Di-(1,1-dimethylethyl)aminoethoxy, N-Ethyl-N-methylaminoethoxy, N-Methyl-N-propylaminoethoxy, N-Methyl-N-(1-methylethyl)aminoethoxy, N-Butyl-N-methylaminoethoxy, 35 N-Methyl-N-(1-methylpropyl)aminoethoxy, N-Methyl-N-(2-methylpropyl)aminoethoxy, N-(1,1-Dimethylethyl)-N-methylaminoethoxy, N-Ethyl-N-propylaminoethoxy, N-Ethyl-N-(1-methyl-ethyl)aminoethoxy, N-Butyl-N-ethylaminoethoxy,
- 40

N-Ethyl-N-(1-methylpropyl)aminoethoxy, N-Ethyl-N-(2-methylpropyl)aminoethoxy, N-Ethyl-N-(1,1-dimethylethyl)aminoethoxy, N-(1-Methylethyl)-N-propylaminoethoxy, N-Butyl-N-propylaminoethoxy, N-(1-Methylpropyl)-N-propylaminoethoxy,
 5 N-(2-Methylpropyl)-N-propylaminoethoxy, N-(1,1-Dimethylethyl)-N-propylaminoethoxy, N-Butyl-N-(1-methylethyl)aminoethoxy, N-(1-Methylethyl)-N-(1-methylpropyl)aminoethoxy, N-(1-Methylethyl)-N-(2-methylpropyl)aminoethoxy, N-(1,1-Dimethylethyl)-N-(1-methylethyl)aminoethoxy, N-Butyl-N-(1-methylpropyl)aminoethoxy, N-Butyl-N-(2-methylpropyl)aminoethoxy,
 10 N-Butyl-N-(1,1-dimethylethyl)aminoethoxy, N-(1-Methylpropyl)-N-(2-methylpropyl)aminoethoxy, N-(1,1-Dimethylethyl)-N-(1-methylpropyl)aminoethoxy, N-(1,1-Dimethylethyl)-N-(2-methylpropyl)aminoethoxy.

15

Die substituierten Phenylurazile I können in Form ihrer landwirtschaftlich brauchbaren Salze oder Enolether vorliegen, sofern R³ Wasserstoff bedeutet.

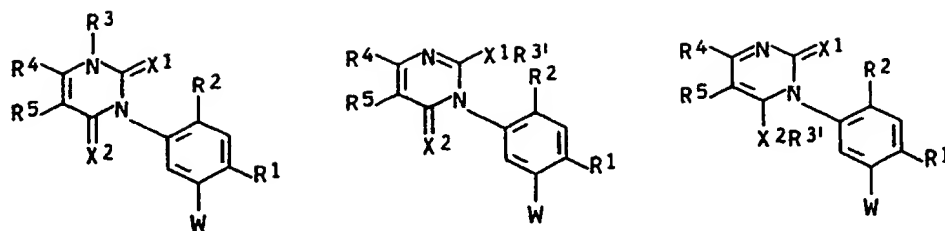
20 Als landwirtschaftlich brauchbare Salze kommen im allgemeinen die Salze von solchen Basen in Betracht, welche die herbizide Wirkung von I nicht beeinträchtigen.

25 Als basische Salze eignen sich besonders diejenigen der Alkalimetalle, vorzugsweise die Natrium- und Kaliumsalze, die der Erdalkalimetalle, vorzugsweise Calcium-, Magnesium- und Bariumsalze und die der Übergangsmetalle, vorzugsweise Mangan-, Kupfer, Zink- und Eisensalze sowie die Ammoniumsalze, die ein bis drei C₁-C₄-Alkyl-, Hydroxy-C₁-C₄-alkylsubstituenten und/oder einen

30 Phenyl- oder Benzylsubstituenten tragen können, vorzugsweise Diisopropylammonium-, Tetramethylammonium-, Tetrabutylammonium-, Trimethylbenzylammonium- und Trimethyl-(2-hydroxyethyl)-ammoniumsalze, die Phosphoniumsalze, die Sulfoniumsalze, vorzugsweise Tri-(C₁-C₄)alkylsulfoniumsalze, und die Sulfoxoniumsalze, vorzugsweise Tri-(C₁-C₄)alkylsulfoxoniumsalze.

35

Im Hinblick auf die Verwendung der erfindungsgemäßen 3-Phenylurazile I, Ia und Ib als herbizide, das Pflanzenwachstum regulierende und insektizid wirksame Verbindungen haben die Variablen
 40 vorzugsweise folgende Bedeutung:



- wobei X_1 und X_2 unabhängig voneinander für Schwefel oder Sauerstoff stehen und die Variablen X , W , R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 beliebig miteinander kombiniert werden können, mit der Maßgabe, daß R_4 nicht 4.27 bedeuten darf, wenn gleichzeitig R_5 5.01 und W $-C(R_8)=C(R_9)-CO-R_{10}$, wobei R_8 8.01, R_9 9.01 und R_{10} 10.03-10.12 oder 10.20-10.23, bedeutet.

Besonders bevorzugt bedeuten

- 10 R_1 einen Rest aus der Gruppe 1.01 - 1.07,
 R_2 einen Rest aus der Gruppe 2.01 - 2.05,
 R_3 einen Rest aus der Gruppe 3.01 - 3.97,
 $R_{3'}$ einen Rest aus der Gruppe 3'.01 - 3'.17,
 R_4 einen Rest aus der Gruppe 4.01 - 4.72,
 15 R_5 einen Rest aus der Gruppe 5.001 - 5.105
 oder
 R_4 und R_5 zusammen einen Rest aus der Gruppe 45.01 - 45.54 und
 W einen der folgenden Reste W_1 - W_7 :
- 20 W_1 $-C(R_8)(X^3R_6)(R_4R_7)$
 W_2 $-C(R_8)=X^5$,
 W_3 $-C(R_8)=C(R_9)-CO-R_{10}$,
 W_4 $-CR_8=CR_9-CH_2-CO-R_{10}$,
 W_5 $-CR_8=CR_9-CR_{11}=CR_{12}-CO-R_{10}$,
 25 W_6 $-CR_8=CR_9-CH_2-CHR_{13}-CO-R_{10}$;
 W_7 $-CR_8=CR_9-CN$;

wobei X_3 und X_4 unabhängig voneinander O oder S,
 X^5 O, S oder NR_{14} ,

- 30 R_6 und R_7 unabhängig voneinander einen Rest aus der Gruppe 6.01 - 6.19,
 oder R_6 und R_7 zusammen einen Rest aus der Gruppe 67.01 - 67.63,
 R_8 einen Rest aus der Gruppe 8.01 - 8.22,
 R_9 und R_{12} einen Rest aus der Gruppe 9.01 - 9.23,

R10 einen Rest aus der Gruppe 10.01 - 10.144,
 R11 einen Rest aus der Gruppe 11.01 - 11.25,
 R13 einen Rest aus der Gruppe 13.01 - 13.08,
 R14 einen Rest aus der Gruppe 14.001 - 14.162,

5

bedeuten und alle diese Reste beliebig miteinander kombiniert werden können.

Tabelle 1

Nr.	R1
1.01	F
1.02	Cl
1.03	Br
1.04	I
1.05	CN
1.06	NO ₂
1.07	CF ₃

Tabelle 2

Nr.	R2
2.01	H
2.02	F
2.03	Cl
2.04	Br
2.05	I

Tabelle 3

Nr.	R3
3.01	H
3.02	CH ₃
3.03	C ₂ H ₅
3.04	n-C ₃ H ₇
3.05	i-C ₃ H ₇
3.06	n-C ₄ H ₉
3.07	i-C ₄ H ₉
3.08	s-C ₄ H ₉
3.09	tert.-C ₄ H ₉
3.10	Cyclopropyl
3.11	Cyclobutyl
3.12	Cyclopentyl
3.13	Cyclohexyl
3.14	Cycloheptyl
3.15	Cyclooctyl
3.16	CH ₂ -CN
3.17	CH ₂ CH ₂ -CN
3.18	CH(CH ₃)CH ₂ -CN

Nr.	R3
3.19	C(CH ₃) ₂ -CN
3.20	C(CH ₃) ₂ CH ₂ -CN
3.21	CH ₂ Cl
3.22	CH ₂ -CH ₂ Cl
3.23	CH(CH ₃)-CH ₂ Cl
3.24	C(CH ₃) ₂ -Cl
3.25	CHCl ₂
3.26	CF ₂ Cl
3.27	CF ₃
3.28	C ₂ F ₅
3.29	CF ₂ H
3.30	CH ₂ -CH=CH ₂
3.31	CH(CH ₃)CH=CH ₂
3.32	CH ₂ -CH=CH-CH ₃
3.34	CH ₂ -phenyl
3.35	CH ₂ -C≡CH
3.36	CH(CH ₃)C≡CH
3.37	C(CH ₃) ₂ C≡CH

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Nr.	R ³	Nr.	R ³
3.38	Phenyl	3.69	CO-tert.-C ₄ H ₉
3.39	2-F-phenyl	3.70	CO-cyclopropyl
3.40	3-F-phenyl	3.71	CO-cyclopentyl
3.41	4-F-phenyl	3.72	Co-cyclohexyl
3.42	2-Cl-phenyl	3.73	CO-CF ₃
3.43	3-Cl-phenyl	3.74	CO-CCl ₃
3.44	4-Cl-phenyl	3.75	CO-OCH ₃
3.45	2-CH ₃ -phenyl	3.76	CO-OC ₂ H ₅
3.46	3-CH ₃ -phenyl	3.77	COO-n-C ₃ H ₇
3.47	4-CH ₃ -phenyl	3.78	COO-i-C ₃ H ₇
3.48	2-CF ₃ -phenyl	3.79	COO-n-C ₄ H ₉
3.49	3-CF ₃ -phenyl	3.80	COO-i-C ₄ H ₉
3.50	4-CF ₃ -phenyl	3.81	COO-s-C ₄ H ₉
3.51	2-OCH ₃ -phenyl	3.82	COO-tert.-C ₄ H ₉
3.52	3-OCH ₃ -phenyl	3.83	CH ₂ -OCH ₃
3.53	4-OCH ₃ -phenyl	3.84	CH(CH ₃)-OCH ₃
3.54	4-COOCH ₃ -phenyl	3.85	CH(CH ₃)-OC ₂ H ₅
3.56	4-COOC ₂ H ₅ -phenyl	3.86	CH(CH ₃)CH ₂ -OCH ₃
3.57	4-NO ₂ -phenyl	3.87	CH ₂ OC ₂ H ₅
3.58	4-CN-phenyl	3.88	NH ₂
3.59	2,4-Cl ₂ -phenyl	3.89	NHCH ₃
3.60	2,4-(CH ₃) ₂ -phenyl	3.90	NHC ₂ H ₅
3.61	CHO	3.91	N(CH ₃) ₂
3.62	CO-CH ₃	3.92	N(CH ₃)C ₂ H ₅
3.63	CO-C ₂ H ₅	3.93	NH-CH=CH=CH ₂
3.64	CO-n-C ₃ H ₇	3.94	NH-CH ₂ C≡CH
3.65	CO-i-C ₃ H ₇	3.95	NH-Cyclopropyl
3.66	CO-n-C ₄ H ₉	3.96	NH-Cyclopentyl
3.67	CO-i-C ₄ H ₉	3.97	NH-Cyclohexyl
3.68	CO-s-C ₄ H ₉		

Tabelle 4

Nr.	R ⁴	Nr.	R ⁴
4.01	H	4.39	4-F-phenyl
4.02	F	4.40	2-Cl-phenyl
4.03	Cl	4.41	3-Cl-phenyl
4.04	Br	4.42	4-Cl-phenyl
4.05	I	4.43	2-CH ₃ -phenyl
4.06	CH ₃	4.44	3-CH ₃ -phenyl
4.07	C ₂ H ₅	4.45	4-CH ₃ -phenyl
4.08	n-C ₃ H ₇	4.46	2-CF ₃ -phenyl
4.09	i-C ₃ H ₇	4.47	3-CF ₃ -phenyl
4.10	n-C ₄ H ₉	4.48	4-CF ₃ -phenyl
4.11	i-C ₄ H ₉	4.49	2-OCH ₃ -phenyl
4.12	s-C ₄ H ₉	4.50	3-OCH ₃ -phenyl
4.13	tert.-C ₄ H ₉	4.51	4-OCH ₃ -phenyl
4.14	Cyclopropyl	4.52	4-COOCH ₃ -phenyl
4.15	Cyclobutyl	4.53	4-COOC ₂ H ₅ -phenyl
4.16	Cyclopentyl	4.54	4-NO ₂ -phenyl
4.17	Cyclohexyl	4.55	4-CN-phenyl
4.18	Cycloheptyl	4.56	2,4-Cl ₂ -phenyl
4.19	Cyclooctyl	4.57	2,6-Cl ₂ -phenyl
4.20	CN	4.58	2,4-(CH ₃) ₂ -phenyl
4.21	CH ₂ Cl	4.59	CH ₂ -OCH ₃
4.22	CH ₂ CH ₂ Cl	4.60	CH ₂ -OC ₂ H ₅
4.23	CH(CH ₃)CH ₂ Cl	4.61	CH ₂ CH ₂ -OCH ₃
4.24	CHCl ₂	4.62	CH ₂ CH ₂ -OC ₂ H ₅
4.25	CCl ₃	4.63	CH(CH ₃)-OCH ₃
4.26	CF ₂ Cl	4.64	CH ₂ -OH
4.27	CF ₃	4.65	CH ₂ CH ₂ -OH
4.28	C ₂ F ₅	4.66	CH ₂ CN
4.29	CF ₂ H	4.67	CH ₂ CH ₂ -CN
4.30	CH=CH ₂	4.68	CH ₂ SCH ₃
4.31	CH ₂ -CH=CH ₂	4.69	CH ₂ CH ₂ -SCH ₃
4.32	CH ₂ -CH=CH-CH ₃	4.70	CH ₂ CH ₂ -SC ₂ H ₅
4.33	C≡CH	4.71	CH ₂ CH ₂ -S-i-C ₃ H ₇
4.34	CH ₂ -C≡CH	4.72	CH ₂ -SC ₂ H ₅
4.35	CH(CH ₃)-C≡CH		
4.36	Phenyl		
4.37	2-F-phenyl		
4.38	3-F-phenyl		

Tabelle 5

Nr.	R ⁵	Nr.	R ⁵
5.001	H	5.039	2-F-phenyl
5.002	F	5.040	3-F-phenyl
5.003	Cl	5.041	4-F-phenyl
5.004	Br	5.042	2-Cl-phenyl
5.005	I	5.043	3-Cl-phenyl
5.006	CH ₃	5.044	4-Cl-phenyl
5.007	C ₂ H ₅	5.045	2-CH ₃ -phenyl
5.008	n-C ₃ H ₇	5.046	3-CH ₃ -phenyl
5.009	i-C ₃ H ₇	5.047	4-CH ₃ -phenyl
5.010	n-C ₄ H ₉	5.048	2-CF ₃ -phenyl
5.011	i-C ₄ H ₉	5.049	3-CF ₃ -phenyl
5.012	s-C ₄ H ₉	5.050	4-CF ₃ -phenyl
5.013	tert.-C ₄ H ₉	5.051	2-OCH ₃ -phenyl
5.014	n-C ₅ H ₁₁	5.052	3-OCH ₃ -phenyl
5.015	n-C ₆ H ₁₃	5.053	4-COOCH ₃ -phenyl
5.016	Cyclopropyl	5.054	4-COOC ₂ H ₅ -phenyl
5.017	Cyclobutyl	5.055	4-SCF ₃ -phenyl
5.018	Cyclopentyl	5.056	4-NO ₂ -phenyl
5.019	Cyclohexyl	5.057	4-CN-phenyl
5.020	Cycloheptyl	5.058	2,4-Cl ₂ -phenyl
5.021	Cyclooctyl	5.059	2,6-Cl ₂ -phenyl
5.022	CN	5.060	2,4-(CH ₃) ₂ -phenyl
5.023	CH ₂ Cl	5.061	CHO
5.024	CH ₂ CH ₂ -Cl	5.062	CO-CH ₃
5.025	CH(CH ₃)CH ₂ -Cl	5.063	CO-C ₂ H ₅
5.026	CHCl ₂	5.064	CO-n-C ₃ H ₇
5.027	CCl ₃	5.065	CO-i-C ₃ H ₇
5.028	CF ₂ Cl	5.066	CO-n-C ₄ H ₉
5.029	CF ₃	5.067	CO-i-C ₄ H ₉
5.030	C ₂ F ₅	5.068	CO-s-C ₄ H ₉
5.031	CF ₂ H	5.069	CO-tert.-C ₄ H ₉
5.032	CH=CH ₂	5.070	CO-C ₅ H ₁₁
5.033	CH ₂ -CH=CH ₂	5.071	CO-C ₆ H ₁₃
5.034	CH ₂ -CH=CH-CH ₃	5.073	CO-CF ₃
5.035	C≡CH	5.074	CO-CCl ₃
5.036	CH ₂ -C≡CH	5.075	COO-CH ₃
5.037	CH(CH ₃)-C≡CH	5.076	COO-C ₂ H ₅
5.038	Phenyl		

Tabelle 5 (Fortsetzung)

Nr.	R ⁵	Nr.	R ⁵
5.077	COO-n-C ₃ H ₇	5.092	CH ₂ -SCH ₃
5.078	COO-i-C ₃ H ₇	5.093	CH ₂ CH ₂ -SCH ₃
5.079	COO-n-C ₄ H ₉	5.094	CH ₂ CH ₂ -SC ₂ H ₅
5.080	COO-i-C ₄ H ₉	5.095	CH ₂ CH ₂ -S-i-C ₃ H ₇
5.081	COO-s-C ₄ H ₉	5.096	CH ₂ -SC ₂ H ₅
5.082	COO-tert.-C ₄ H ₉	5.097	NO ₂
5.083	CH ₂ -OCH ₃	5.098	NH ₂
5.084	CH ₂ -OC ₂ H ₅	5.099	NH(CH ₃)
5.085	CH ₂ CH ₂ -OCH ₃	5.100	N(CH ₃) ₂
5.086	CH ₂ CH ₂ -OC ₂ H ₅	5.101	NH(C ₂ H ₅)
5.087	CH(CH ₃)-OCH ₃	5.102	N(C ₂ H ₅)
5.088	CH ₂ OH	5.103	N(CH ₃)(C ₂ H ₅)
5.089	CH ₂ CH ₂ -OH	5.104	CH=CH-CO ₂ CH ₃
5.090	CH ₂ CN	5.105	CH=CH-CO ₂ CH ₂ CH ₃
5.091	CH ₂ CH ₂ -CN		

Tabelle 6

Nr.	R ⁴ + R ⁵	Nr.	R ⁴ + R ⁵
45.01	-(CH ₂) ₃ -	45.18	-O-CH=CH-
45.02	-(CH ₂) ₄ -	45.19	-CH=CH-O-
45.03	-CH(CH ₃)-(CH ₂) ₃ -	45.20	-S-CH=CH-
45.04	-CH ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₂ -	45.21	-CH=CH-S-
45.05	-(CH ₂) ₂ -CH(CH ₃)-CH ₂ -	45.22	-NH-CH=CH-
45.06	-(CH ₂) ₃ -CH(CH ₃)-	45.23	-NCH ₃ -CH=CH-
45.07	-CH ₂ -O-CH ₂ -	45.24	-CH=CH-NH-
45.08	-(CH ₂) ₂ -O-	45.25	-CH=CH-NCH ₃ -
45.09	-CH ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	45.26	-N=CH-CH=CH-
45.10	-(CH ₂) ₂ -O-CH ₂ -	45.27	-CH=N-CH=CH-
45.11	-S-(CH ₂) ₂ -	45.28	-CH=CH-N=CH-
45.12	-CH ₂ -S-CH ₂ -	45.29	-CH=CH-CH=N-
45.13	-(CH ₂) ₂ -S-	45.30	-CH=N-O-
45.14	-S-(CH ₂) ₃ -	45.31	-O-N=CH-
45.15	-CH ₂ -S-(CH ₂) ₂ -	45.32	-O-CH=N-
45.16	-(CH ₂) ₂ -S-CH ₂ -	45.33	-N=CH-O-
45.17	-(CH ₂) ₃ -S-	45.34	-CH=N-S-

Tabelle 6 (Fortsetzung)

Nr.	R ⁴ + R ⁵	Nr.	R ⁴ + R ⁵
45.35	-S-N=CH-	45.45	-S-C(CH ₃)=N-
45.36	-S-CH=N-	45.46	-C(NO ₂)=CH-S-
45.37	-N=CH-S-	45.47	-C(CN)=CH-S-
45.38	-N=CH-NH-	45.48	-C(NO ₂)=CH-O-
45.39	-N=CH-NCH ₃ -	45.49	-C(CN)=CH-O-
45.40	-NH-CH=N-	45.50	-N(CH ₃)-CH=CH-N(CH ₃)-
45.41	-N(CH ₃)-CH=N-	45.51	-CH=CH-N=N-
45.42	-CH=CH-CH=CH-	45.52	-N=N-NH-
45.43	-NH-CH=CH-NH-	45.53	-N=N-N(CH ₃)-
45.44	-N=N-CH=CH-	45.54	=CH-S-CH=


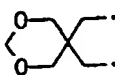
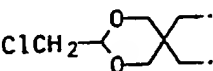
Tabelle 7

Nr.	R ⁶ bzw. R ⁷
6.01	CH ₃
6.02	C ₂ H ₅
6.03	n-C ₃ H ₇
6.04	i-C ₃ H ₇
6.05	n-C ₄ H ₉
6.06	i-C ₄ H ₉
6.07	s-C ₄ H ₉
6.08	tert.-C ₄ H ₉
6.09	n-C ₅ H ₁₁
6.10	n-C ₆ H ₁₃
6.11	CH ₂ CH=CH ₂
6.12	CH(CH ₃)-CH=CH ₂
6.13	CH ₂ C≡CH
6.14	CH(CH ₃)C≡CH
6.15	CH ₂ OCH ₃
6.16	C ₂ H ₄ OCH ₃
6.17	C ₂ H ₄ OC ₂ H ₅
6.18	(CH ₂) ₃ -Cl
6.19	CH ₂ CH ₂ -Cl

Tabelle 8

Nr.	R6 + R7
67.01	$-(CH_2)_2-$
67.02	$-CH(CH_3)-CH_2-$
67.03	$-CH(C_2H_5)-CH_2-$
67.04	$-CH(CH_3)-CH-(CH_3)-$
67.05	$-C(CH_3)_2-CH_2-$
67.06	$-CH(CH=CH_2)-CH_2-$
67.07	$-CH(CH_2Cl)-CH_2-$
67.08	$-CH(CH_2Br)-CH_2-$
67.09	$-CH(CH_2OH)-CH_2-$
67.10	$-CH(CH_2OCH_3)-CH_2-$
67.11	$-CH(CH_2OC_2H_5)-CH_2-$
67.12	$-CH(CH_2OCH_2CH=CH_2)-CH_2-$
67.13	$-CH(CH_2OCH_2C\equiv CH)-CH_2-$
67.14	$-CH(COOH)-CH_2-$
67.15	$-CH(COOCH_3)-CH_2-$
67.16	$-CH(COOC_2H_5)-CH_2-$
67.17	$-CH(COO-n-C_3H_7)-CH_2-$
67.18	$-CH(COO-i-C_3H_7)-CH_2-$
67.19	$-CH(COO-n-C_4H_9)-CH_2-$
67.20	$-CH(COO-n-C_5H_{11})-CH_2-$
67.21	$-CH(COO-n-C_6H_{13})-CH_2-$
67.22	$-(CH_2)_3-$
67.23	$-CH(CH_3)-(CH_2)_2-$
67.24	$-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-$
67.25	$-CH(C_2H_5)-(CH_2)_2-$
67.26	$-CH_2-CH(C_2H_5)-CH_2-$
67.27	$-CH(CH_3)-CH_2-CH(CH_3)-$
67.28	$-CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-$
67.29	$-CH(CH_2OH)-(CH_2)_2-$
67.30	$-CH_2-CH(CH_2OH)-CH_2-$
67.31	$-CH(CH_2OCH_3)-(CH_2)_2-$
67.32	$-CH(CH_2OCH_2CH=CH_2)-(CH_2)_2-$
67.33	$-CH(CH_2O-CO-CH_3)-CH_2-$

Tabelle 8 (Fortsetzung)

Nr.	R6 + R7
67.33	$-\text{CH}(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CH})-(\text{CH}_2)_2-$
67.34	$-\text{CH}(\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_2-$
67.35	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2\text{OCH}_3)-\text{CH}_2-$
67.36	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)-\text{CH}_2-$
67.37	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CH})-\text{CH}_2-$
67.38	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$
67.39	$-\text{CH}(\text{CH}_2\text{Cl})-(\text{CH}_2)_2-$
67.40	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2\text{Cl})-\text{CH}_2-$
67.41	$-\text{C}(\text{CH}_3)-(\text{COOCH}_3)-\text{CH}_2-$
67.42	$-\text{C}(\text{CH}_3)-(\text{COOC}_2\text{H}_5)-\text{CH}_2-$
67.43	$-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COO}-n-\text{C}_3\text{H}_7)-\text{CH}_2-$
67.44	$-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COO}-n-\text{C}_4\text{H}_9)-\text{CH}_2-$
67.45	$-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CN})-\text{CH}_2-$
67.46	$-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CN})-(\text{CH}_2)_2-$
67.47	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CN})-\text{CH}_2-$
67.48	$-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$
67.49	$-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-$
67.50	$-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$
67.51	$-(\text{CH}_2)_4-$
67.52	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$
67.53	$-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-$
67.54	$-\text{CO}-\text{CH}_2-$
67.55	$-\text{CO}-(\text{CH}_2)_2-$
67.56	$-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_2-$
67.57	$-\text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$
67.58	$-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-$
67.59	$-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-$
67.60	$-\text{CH}(\text{CH}_2\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$
67.61	
67.62	
67.63	

(.- ≡ Bindungsvaleanz)

Tabelle 9

Nr.	R ⁸
8.01	H
8.02	CH ₃
8.03	C ₂ H ₅
8.04	n-C ₃ H ₇
8.05	i-C ₃ H ₇
8.06	n-C ₄ H ₉
8.07	i-C ₄ H ₉
8.08	s-C ₄ H ₉
8.09	tert.-C ₄ H ₉
8.10	n-C ₅ H ₁₁
8.11	n-C ₆ H ₁₃
8.12	CH ₂ -CH=CH ₂
8.13	CH ₂ -C≡CH
8.14	CF ₃
8.15	CCl ₃
8.16	Cyclopropyl
8.17	Cyclobutyl
8.18	Cyclopentyl
8.19	Cyclohexyl
8.20	CN
8.21	CO-OCH ₃
8.22	CO-OC ₂ H ₅

Tabelle 10

Nr.	R ⁹ und R ¹²
9.01	H
9.02	F
9.03	Cl
9.04	Br
9.05	I
9.06	CN
9.07	CH ₃
9.08	C ₂ H ₅
9.09	n-C ₃ H ₇
9.10	i-C ₃ H ₇
9.11	n-C ₄ H ₉
9.12	i-C ₄ H ₉
9.13	s-C ₄ H ₉
9.14	tert.-C ₄ H ₉
9.15	n-C ₅ H ₁₁
9.16	OCH ₃
9.17	OC ₂ H ₅
9.18	CF ₃
9.19	CO-CH ₃
9.20	CO-C ₂ H ₅
9.21	COOCH ₃
9.22	COOC ₂ H ₅
9.23	COO-n-C ₃ H ₇

Tabelle 11

Nr.	R10	Nr.	R10
10.01	H	10.33	O-3-Br-phenyl
10.02	OH	10.34	O-4-F-phenyl
10.03	OCH ₃	10.35	O-4-Cl-phenyl
10.04	OC ₂ H ₅	10.36	O-4-Br-phenyl
10.05	O-n-C ₃ H ₇	10.37	O-4-OCH ₃ -phenyl
10.06	O-i-C ₃ H ₇	10.38	O-4-CN-phenyl
10.07	O-n-C ₄ H ₉	10.39	O-4-COOCH ₃ -phenyl
10.08	O-i-C ₄ H ₉	10.40	O-4-CH ₃ -phenyl
10.09	O-s-C ₄ H ₉	10.41	O-2,4-Cl ₂ -phenyl
10.10	O-tert.-C ₄ H ₉	10.42	O-2,4-(CH ₃) ₂ -phenyl
10.11	O-n-C ₅ H ₁₁	10.43	O-CH ₂ CN
10.12	O-n-C ₆ H ₁₃	10.44	O-CH ₂ CH=CCl ₂
10.14	O-CH ₂ CH=CH ₂	10.45	O-CH ₂ CH=CHCl
10.15	O-CH(CH ₃)CH=CH ₂	10.46	O-CH ₂ OCH ₃
10.16	O-CH=CH=CH-CH ₂	10.47	O-CH ₂ OC ₂ H ₅
10.17	O-CH ₂ -C≡CH	10.48	O-C ₂ H ₄ OCH ₃
10.18	O-CH(CH ₃)-C≡CH	10.49	O-C ₂ H ₄ OC ₂ H ₅
10.19	O-CH ₂ -C≡C-CH ₃	10.50	O-CH(CH ₃)-OCH ₃
10.20	O-cyclopropyl	10.51	O-CH(CH ₃)-OC ₂ H ₅
10.21	O-cyclobutyl	10.52	O-CH ₂ CH=NOCH ₃
10.22	O-cyclopentyl	10.53	O-C ₂ H ₄ CH=NOCH ₃
10.23	O-cyclohexyl	10.54	O-CH ₂ CH=NOC ₂ H ₅
10.24	O-CH ₂ -CF ₃	10.55	O-C(O)CH ₃
10.25	O-CH ₂ -CCl ₃	10.56	O-C(O)C ₂ H ₅
10.26	O-(CH ₂) ₃ -Br	10.57	O-C ₂ H ₄ CH=NOC ₂ H ₅
10.27	O-phenyl	10.58	SCH ₃
10.28	O-2F-phenyl	10.59	SC ₂ H ₅
10.29	O-2Cl-phenyl	10.60	S-n-C ₃ H ₇
10.30	O-2Br-phenyl	10.61	S-i-C ₃ H ₇
10.31	O-3F-phenyl	10.62	S-CH ₂ CH=CH ₂
10.32	O-3Cl-phenyl	10.63	S-CH ₂ C≡CH

Tabelle 11 (Fortsetzung)

Nr.	R10	Nr.	R10
10.64	S-phenyl	10.96	CH ₂ -OCH ₃
10.65	S-CH ₂ CN	10.97	CH(OCH ₃) ₂
10.66	S-CH ₂ OCH ₃	10.98	CH ₂ -SCH ₃
10.67	CH ₃	10.99	NH ₂
10.68	C ₂ H ₅	10.100	NHCH ₃
10.69	n-C ₃ H ₇	10.102	NH-n-C ₃ H ₇
10.70	i-C ₃ H ₇	10.103	NH-i-C ₃ H ₇
10.71	n-C ₄ H ₉	10.104	NH-n-C ₄ H ₉
10.72	i-C ₄ H ₉	10.105	N(CH ₃) ₂
10.73	s-C ₄ H ₉	10.106	N(C ₂ H ₅) ₂
10.74	tert.-C ₄ H ₉	10.107	N(CH ₃)C ₂ H ₅
10.75	n-C ₅ H ₁₁	10.108	N(n-C ₃ H ₇) ₂
10.76	n-C ₆ H ₁₃	10.109	NH-CH ₂ CH=CH ₂
10.77	CH ₂ CH=CH ₂	10.110	NH-CH(CH ₃)-CH=CH ₂
10.78	CH ₂ C≡CH	10.111	NH-CH ₂ -C≡CH
10.79	CH(CH ₃)CH=CH ₂	10.112	NH-CH(CH ₃)-C≡CH
10.80	CH(CH ₃)C≡CH	10.113	N(CH ₃)-CH ₂ CH=CH
10.81	CH ₂ Cl	10.114	N(CH ₃)-CH ₂ C≡CH
10.82	CH ₂ Br	10.115	NH-cyclopropyl
10.83	CHCl ₂	10.116	NH-cyclobutyl
10.84	CF ₃	10.117	NH-cyclopentyl
10.85	Cyclopropyl	10.118	NH-cyclohexyl
10.86	Cyclobutyl	10.119	N(CH ₃)-cyclohexyl
10.87	Cyclopentyl	10.120	N(C ₂ H ₅)-cyclohexyl
10.88	Cyclohexyl	10.121	NH-COCH ₃
10.89	Phenyl	10.122	NH-COC ₂ H ₅
10.90	2-F-phenyl	10.123	NH-COOCH ₃
10.91	3-F-phenyl	10.124	NH-CH ₂ OCH ₃
10.92	4-F-phenyl	10.125	NH-(CH ₂) ₂ OCH ₃
10.93	2-Cl-phenyl	10.126	N-piperindinyl
10.94	4-Cl-phenyl	10.127	N-pyrrolidinyl
10.95	2,4-Cl ₂ -phenyl	10.128	N-morpholino

Tabelle 11 (Fortsetzung)

Nr.	R10
10.129	N-piperaziny1
10.130	NH-phenyl
10.131	NH-2-CH ₃ -phenyl
10.132	NH-2-F-phenyl
10.133	NH-4-F-phenyl
10.134	NH-2-Cl-phenyl
10.135	NH-4-Cl-phenyl
10.136	NH-2,4-Cl ₂ -phenyl

Nr.	R10
10.137	O-CO-OCH ₃
10.138	O-CO-OC ₂ H ₅
10.139	CH ₂ -OC ₂ H ₅
10.140	CH(OC ₂ H ₅) ₂
10.141	OCH ₂ COOCH ₃
10.142	OCH ₂ COOC ₂ H ₅
10.143	OCH(CH ₃)COOCH ₃
10.144	OCH(CH ₃)COOC ₂ H ₅

Tabelle 12

Nr.	R11
11.01	H
11.02	F
11.03	Cl
11.04	Br
11.05	I
11.06	CN
11.07	CH ₃
11.08	C ₂ H ₅
11.09	n-C ₃ H ₇
11.10	i-C ₃ H ₇
11.11	n-C ₄ H ₉
11.12	i-C ₄ H ₉
11.13	s-C ₄ H ₉

Nr.	R11
11.14	tert.-C ₄ H ₉
11.15	CH ₂ -CH=CH ₂
11.16	CH ₂ -C≡CH
11.17	Phenyl
11.18	4-Cl-phenyl
11.19	N(CH ₃) ₂
11.20	COOCH ₃
11.21	COOC ₂ H ₅
11.22	COCH ₃
11.23	COC ₂ H ₅
11.24	CH ₂ OCH ₃
11.25	(CH ₂) ₂ -OCH ₃

Tabelle 13

Nr.	R13
13.01	H
13.02	CN
13.03	CH ₃
13.04	C ₂ H ₅

Nr.	R13
13.05	n-C ₃ H ₇
13.06	i-C ₃ H ₇
13.07	COOCH ₃
13.08	COOC ₂ H ₅

Tabelle 14

Nr.	R ¹⁴
14.01	H
14.02	CH ₃
14.03	C ₂ H ₅
14.04	n-C ₃ H ₇
14.05	i-C ₃ H ₇
14.06	n-C ₄ H ₉
14.07	n-C ₅ H ₁₁
14.08	n-C ₆ H ₁₃
14.10	CH ₂ CH=CH ₂
14.11	CH(CH ₃)-CH=CH ₂
14.12	CH ₂ -CH=CH-CH ₂
14.13	CH ₂ -C≡CH
14.14	CH(CH ₃)-C≡CH
14.15	CH ₂ -C≡C-CH ₃
14.16	Cyclopropyl
14.17	Cyclobutyl
14.18	Cyclopentyl
14.19	Cyclohexyl
14.20	Cycloheptyl
14.22	(CH ₂) ₂ Cl
14.23	CH ₂ Cl
14.25	Phenyl
14.26	2-F-phenyl
14.27	3-F-phenyl
14.28	4-F-phenyl
14.29	2-Cl-phenyl
14.30	3-Cl-phenyl
14.31	4-Cl-phenyl
14.32	2-Br-phenyl
14.33	3-Br-phenyl
14.34	4-Br-phenyl

Tabelle 14 (Fortsetzung)

Nr.	R ¹⁴
14.35	2-CH ₃ -phenyl
14.36	3-CH ₃ -phenyl
14.37	4-CH ₃ -phenyl
14.38	2-CF ₃ -phenyl
14.39	3-CF ₃ -phenyl
14.40	4-CF ₃ -phenyl
14.41	2-OCH ₃ -phenyl
14.42	3-OCH ₃ -phenyl
14.43	4-OCH ₃ -phenyl
14.44	4-NO ₂ -phenyl
14.45	4-CN-phenyl
14.46	2,4-Cl ₂ -phenyl
14.47	2,4-(CH ₃) ₂ -phenyl
14.48	CH ₂ -OCH ₃
14.49	(CH ₂) ₂ -OC ₂ H ₅
14.50	OH
14.51	OCH ₃
14.52	OC ₂ H ₅
14.53	O-n-C ₃ H ₇
14.54	O-i-C ₃ H ₇
14.55	O-n-C ₄ H ₉
14.56	O-i-C ₄ H ₉
14.57	O-s-C ₄ H ₉
14.58	O-tert.-C ₄ H ₉
14.59	O-CH ₂ CH=CH ₂
14.60	O-CH(CH ₃)CH=CH ₂
14.61	O-CH ₂ C≡CH
14.62	O-CH(CH ₃)-C≡CH
14.63	O-CH ₂ -C≡C-CH ₃
14.64	O-CH ₂ -CH=CH-CH ₃
14.65	O-cyclopentyl
14.66	O-cyclohexyl
14.67	O-cyclopent-3-enyl

Tabelle 14 (Fortsetzung)

Nr.	R14
14.68	O-cyclohex-3-enyl
14.69	O-(CH ₂) ₂ -Cl
14.70	O-(CH ₂) ₂ -Cl
14.71	O-(CH ₂)-F
14.72	O-CH ₂ -CF ₃
14.73	O-(CH ₂) ₂ -Br
14.74	O-CH ₂ -CH=CHCl
14.75	O-CH ₂ -C(Cl)=CH ₂
14.76	O-CH ₂ -C(Br)=CH ₂
14.77	O-CH ₂ -CH=C(Cl)-CH ₃
14.78	O-CH ₂ -C(Cl)=CCl ₂
14.79	O-CH ₂ -cyclopropyl
14.80	O-CH ₂ -cyclobutyl
14.81	O-CH ₂ -cyclopentyl
14.82	O-CH ₂ -cyclohexyl
14.83	O-CH ₂ -cycloheptyl
14.84	O-CO-CH ₃
14.85	O-CO-C ₂ H ₅
14.86	O-CH ₂ -CN
14.87	O-(CH ₂) ₃ -CN
14.88	O-CH ₂ -OCH ₃
14.89	O-CH ₂ -OC ₂ H ₅
14.90	O-(CH ₂) ₂ -OCH ₃
14.91	O-(CH ₂) ₂ -OC ₂ H ₅
14.92	O-(CH ₂) ₃ -OC ₂ H ₅
14.93	O-(CH ₂) ₂ -CO-OCH ₃
14.94	O-(CH ₂) ₂ -CO-OC ₂ H ₅
14.95	O-C(CH ₃)-CO-OCH ₃
14.96	O-C(CH ₃)-CO-OC ₂ H ₅
14.97	O-(CH ₂) ₂ -OH
14.98	O-CH ₂ -SCH ₃
14.99	O-(CH ₂) ₂ -N(CH ₃) ₂

Tabelle 14 (Fortsetzung)

Nr.	R ¹⁴
14.100	O-(CH ₂) ₂ -N(C ₂ H ₅) ₂
14.101	O-CH ₂ -phenyl
14.102	O-(CH ₂) ₂ -phenyl
14.103	O-(CH ₂) ₃ -phenyl
14.104	O-(CH ₂) ₄ -phenyl
14.105	O-(CH ₂) ₄ -(4-Cl-phenyl)
14.106	O-(CH ₂) ₄ -(4-CH ₃ -phenyl)
14.107	O-(CH ₂) ₄ -(4-CH ₃ -phenyl)
14.108	O-(CH ₂) ₄ -(4-F-phenyl)
14.109	O-CH ₂ CH=CH-phenyl
14.110	O-CH ₂ CH=CH-(4-F-phenyl)
14.111	O-CH ₂ CH=CH-(4-Cl-phenyl)
14.112	O-CH ₂ CH=CH-(3-OCH ₃ -phenyl)
14.113	O-(CH ₂) ₂ -CH=CH-(4-F-phenyl)
14.114	O-(CH ₂) ₂ -CH=CH-(4-Cl-phenyl)
14.115	O-(CH ₂) ₂ -CH=CH-(3,4-Cl ₂ -phenyl)
14.116	O-CH ₂ -CH=C(CH ₃)-(4-F-phenyl)
14.117	O-CH ₂ -C≡C-CH ₂ -phenyl
14.119	O-(CH ₂) ₂ -O-phenyl
14.120	O-(CH ₂) ₂ -OCH ₂ -phenyl
14.121	O-(CH ₂) ₂ -OCH ₂ -(4-F-phenyl)
14.122	O-CH ₂ CH=CH-CH ₂ -O-phenyl
14.123	O-CH ₂ -C≡C-CH ₂ -O-phenyl
14.124	O-CH ₂ -C≡C-CH ₂ -O-(4-F-phenyl)
14.125	O-(CH ₂) ₂ -SCH ₂ -phenyl
14.126	O-(CH ₂) ₂ -SCH ₂ -(4-Cl-phenyl)
14.127	O-(CH ₂) ₂ -N(CH ₃)-CH ₂ -phenyl
14.128	NH ₂
14.129	NHCH ₃
14.130	NH-C ₂ H ₅
14.131	NH-n-C ₃ H ₇
14.132	NH-i-C ₃ H ₇
14.133	NH-n-C ₄ H ₉

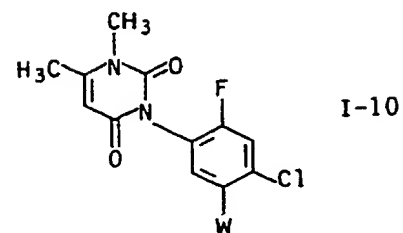
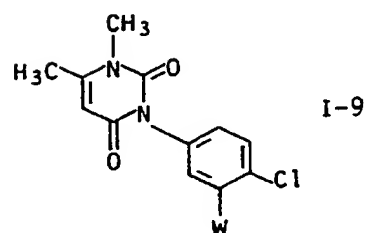
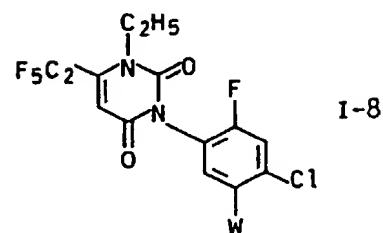
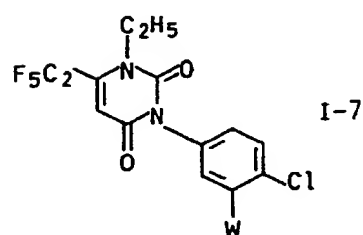
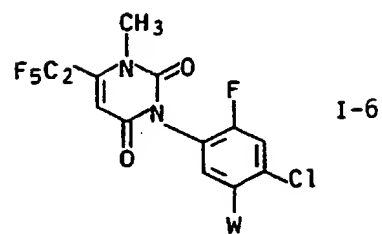
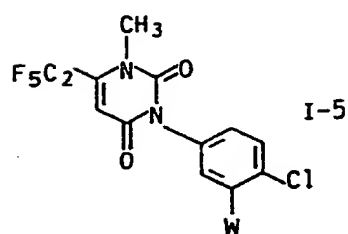
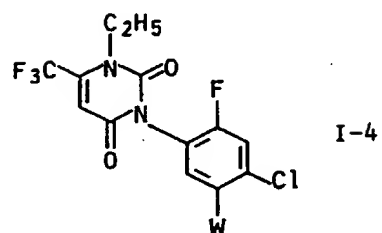
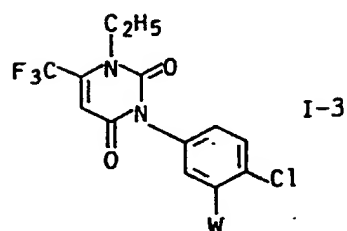
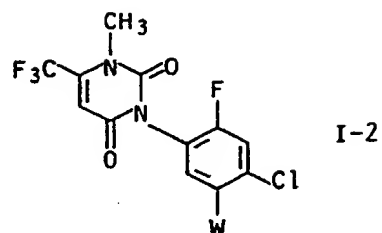
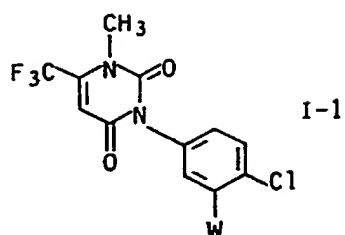
Tabelle 14 (Fortsetzung)

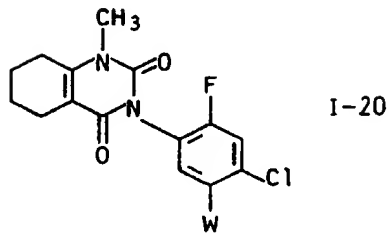
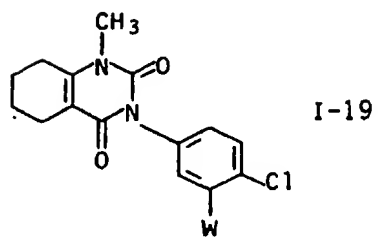
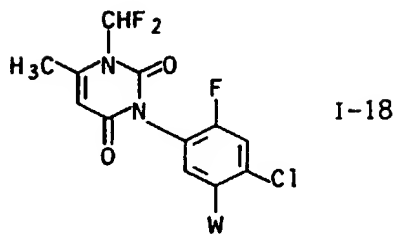
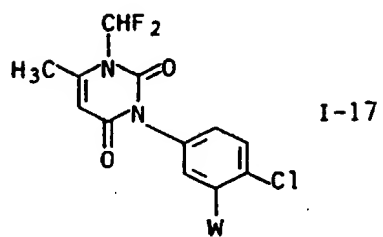
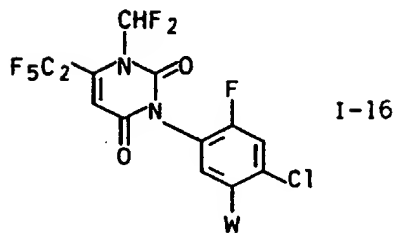
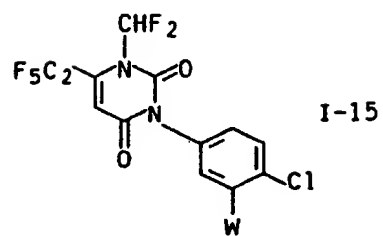
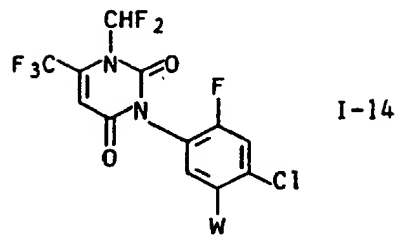
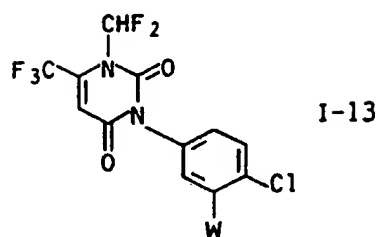
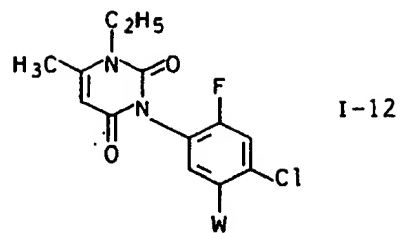
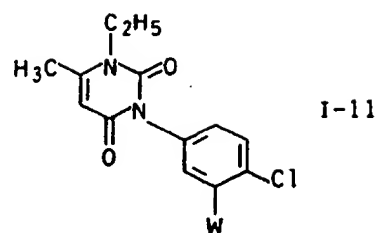
Nr.	R ¹⁴
14.134	NH-i-C ₄ H ₉
14.135	NH-s-C ₄ H ₉
14.136	NH-tert.-C ₄ H ₉
14.137	NH-cyclopropyl
14.138	NH-cyclobutyl
14.139	NH-cyclopentyl
14.140	NH-cyclohexyl
14.141	NH-cycloheptyl
14.142	N(CH ₃) ₂
14.143	N(C ₂ H ₅) ₂
14.144	NH-CH ₂ CH=CH ₂
14.145	NH-CH ₂ C≡CH
14.146	NH-CH ₂ -CF ₃
14.147	NH-CO-CH ₃
14.148	NH-COC ₂ H ₅
14.149	NH-CO-OCH ₃
14.150	NH-CO-OC ₂ H ₅
14.151	NH-COO-tert.-C ₄ H ₉
14.152	N-PyrrolidinyI
14.153	N-PiperdinyI
14.154	N-Morpholino
14.155	N-PiperazinyI
14.156	NH-phenyl
14.157	NH-(4-Cl-phenyl)
14.158	NH-(4-F-phenyl)
14.159	NH-(4-OCH ₃ -phenyl)
14.160	NH-(2,4-Cl ₂ -phenyl)
14.161	CH ₂ -OCH ₃
14.162	(CH ₂) ₂ -OCH ₃

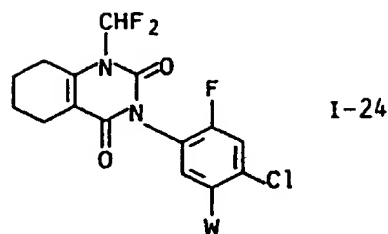
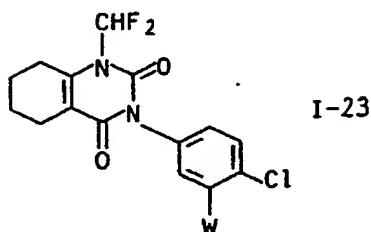
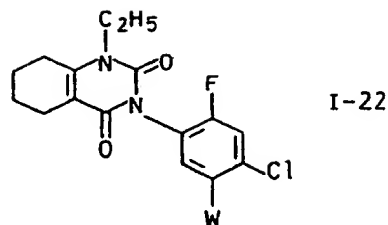
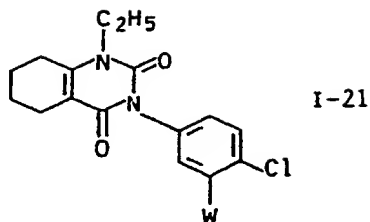
Tabelle 15

Nr.	R ^{3'}
3'.01	CH ₃
3'.02	C ₂ H ₅
3'.03	n-C ₃ H ₇
3'.04	i-C ₃ H ₇
3'.05	n-C ₄ H ₉
3'.06	i-C ₄ H ₉
3'.07	s-C ₄ H ₉
3'.08	tert.-C ₄ H ₉
3'.09	n-C ₅ H ₁₁
3'.10	i-C ₅ H ₁₁
3'.11	n-C ₆ H ₁₃
3'.12	i-C ₆ H ₁₃
3'.13	CH ₂ CH=CH ₂
3'.14	-CH(CH ₃)-CH=CH ₂
3'.15	-CH ₂ -CH=CH-CH ₃
3'.16	-CH(CH ₃)-C≡CH
3'.17	-CH ₂ -C≡C-CH ₃

Besonders bevorzugt sind die folgenden 3-Phenylurazile I-1 bis I-24:







wobei W in den vorstehend genannten Formeln I-1 bis I-24 jeweils für eine der folgenden Bedeutungen steht:

- 5 -CHO, -COCH₃, -COC₂H₅, -CO-n-C₃H₇, -CO-i-C₃H₇, -CO-n-C₄H₉,
-CO-i-C₄H₉, -CO-s-C₄H₉, -CO-tert.-C₄H₉, -CO-CH₂CH=CH₂, -CO-CF₃,
-COCCl₃, -COCH₂C≡CH, -CO-cyclopropyl, -CO-cyclobutyl, -CO-cyclopentyl,
-CO-cyclohexyl, -CO-CN, -CO-COOCH₃, -CO-COOC₂H₅, -CH=NH,
-CH=NCH₃, -CH=NC₂H₅, -CH=N-n-C₃H₅, -CH=N-i-C₃H₅, -CH=N-n-C₄H₉,
- 10 -CH=NCH₂CH=CH₂, -CH=NCH₂CH=CH₂-CH₃, -CH=NCH₂C≡CH,
-CH=NCH₂C≡C-CH₃, -CH=N-cyclopropyl, -CH=N-cyclobutyl,
-CH=N-cyclopentyl, -CH=N-cyclohexyl, -CH=N-cycloheptyl,
-CH=N-CH₂-CH₂Cl, -CH=N-CH₂Cl, -CH=N-C₆H₅, -CH=N-4-Br-C₆H₄,
-CH=N-3-F-C₆H₄, -CH=N-4-F-C₆H₄, -CH=N-2-Cl-C₆H₄, -CH=N-3-Cl-C₆H₄,
- 15 -CH=N-4-Cl-C₆H₄, -CH=N-2-Br-C₆H₄, -CH=N-2-F-C₆H₄,
-CH=N-2-CH₃-C₆H₄, -CH=N-3-CH₃-C₆H₄, -CH=N-4-CH₃-C₆H₄,
-CH=N-2-CF₃-C₆H₄, -CH=N-3-CF₃-C₆H₄, -CH=N-4-CF₃-C₆H₄,
-CH=N-2-OCH₃-C₆H₄, -CH=N-3-OCH₃-C₆H₄, -CH=N-4-OCH₃-C₆H₄,
-CH=N-4-NO₂-C₆H₄, -CH=N-4-CN-C₆H₄, -CH=N-2,4-(Cl,Cl)-C₆H₄,
- 20 -CH=N-2,4-(CH₃,CH₃)-C₆H₄, -CH=N-CH₂OCH₃, -CH=N-CH₂OC₂H₅,
-CH=N-CH₂CH₂OCH₃, -CH=N-CH₂CH₂OC₂H₅, -CH=N-OH, -CH=N-OCH₃,
-CH=N-OC₂H₅, -CH=N-O-n-C₃H₇, -CH=N-O-i-C₃H₇, -CH=N-O-n-C₄H₉,
-CH=N-O-i-C₄H₉, -CH=N-O-s-C₄H₉, -CH=N-O-tert.-C₄H₉,

- $-\text{CH}=\text{N}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, $-\text{CH}=\text{N}-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$, $-\text{CH}=\text{N}-\text{O}-\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$,
 $-\text{CH}=\text{N}-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{C}\equiv\text{CH}$, $-\text{CH}=\text{N}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$, $-\text{CH}=\text{N}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Cl}$,
 $-\text{CH}=\text{N}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{F}$, $-\text{CH}=\text{N}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CF}_3$, $-\text{CH}=\text{N}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CHCl}$,
 $-\text{CH}=\text{N}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CCl}=\text{CH}_2$, $-\text{CH}=\text{N}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CBr}=\text{CH}_2$, $-\text{CH}=\text{N}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CCl}-\text{CH}_3$,
5 $-\text{CH}=\text{N}-\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$, $-\text{CH}=\text{N}-\text{OC}(\text{O})\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{CH}=\text{N}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CN}$,
 $-\text{CH}=\text{N}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$, $-\text{CH}=\text{N}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{tert.}-\text{C}_4\text{H}_9$,
 $-\text{CH}=\text{N}-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{CH}=\text{N}-\text{O}-(\text{CH}_2)_4-\text{C}_6\text{H}_5$,
 $-\text{CH}=\text{N}-\text{O}-(\text{CH}_2)_4-4-\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4$, $-\text{CH}=\text{N}-\text{O}-(\text{CH}_2)_4-4-\text{OCH}_3-\text{C}_6\text{H}_4$,
 $-\text{CH}=\text{N}-\text{O}-(\text{CH}_2)_4-4-\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4$, $-\text{CH}=\text{N}-\text{O}-(\text{CH}_2)_4-4-\text{F}-\text{C}_6\text{H}_4$,
10 $-\text{CH}=\text{N}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{CH}=\text{N}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}-4-\text{F}-\text{C}_6\text{H}_4$,
 $-\text{CH}=\text{N}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}-4-\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4$, $-\text{CH}=\text{N}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}-3-\text{OCH}_3-\text{C}_6\text{H}_4$,
 $-\text{CH}=\text{N}-\text{O}-(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}-4-\text{F}-\text{C}_6\text{H}_4$, $-\text{CH}=\text{N}-\text{O}-(\text{CH}_2)\text{CH}=\text{CH}-4-\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4$,
 $-\text{CH}=\text{N}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2-4-\text{OCH}_3-\text{C}_6\text{H}_4$, $-\text{CH}=\text{N}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_5$
 $-\text{CH}=\text{N}-\text{O}-(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}-3,4(\text{Cl},\text{Cl})-\text{C}_6\text{H}_3$, $-\text{CH}=\text{N}-\text{O}-(\text{CH}_2)_3\text{C}\equiv\text{C}-4-\text{F}-\text{C}_6\text{H}_4$,
15 $-\text{CH}_2=\text{N}-\text{OCH}_2\text{OCH}_3$, $-\text{CH}=\text{N}-\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3$, $-\text{CH}=\text{N}-\text{OCH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$,
 $-\text{CH}=\text{N}-\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{OCH}_3$, $-\text{CH}=\text{N}-\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$,
 $-\text{CH}=\text{N}-\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{COO}-n-\text{C}_4\text{H}_9$, $-\text{CH}=\text{N}-\text{NH}_2$, $-\text{CH}=\text{N}-\text{NHCH}_3$, $-\text{CH}=\text{N}-\text{NHC}_2\text{H}_5$,
 $-\text{CH}=\text{N}-\text{NH}-n-\text{C}_3\text{H}_7$, $-\text{CH}=\text{N}-\text{NH}-i-\text{C}_3\text{H}_7$, $-\text{CH}=\text{N}-\text{NH}-n-\text{C}_4\text{H}_9$,
 $-\text{CH}=\text{N}-\text{NH}-i-\text{C}_4\text{H}_9$, $-\text{CH}=\text{N}-\text{NH}-s-\text{C}_4\text{H}_9$, $-\text{CH}=\text{N}-\text{NH}-\text{tert.}-\text{C}_4\text{H}_9$,
20 $-\text{CH}=\text{N}-\text{NH}-\text{cyclopropyl}$, $-\text{CH}=\text{N}-\text{NH}-\text{cyclobutyl}$, $-\text{CH}=\text{N}-\text{NH}-\text{cyclopentyl}$,
 $-\text{CH}=\text{N}-\text{NH}-\text{cyclohexyl}$, $-\text{CH}=\text{N}-\text{NH}-\text{cycloheptyl}$, $-\text{CH}=\text{N}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$,
 $-\text{CH}=\text{N}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $-\text{CH}=\text{N}-\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$, $-\text{CH}=\text{N}-\text{N}(i-\text{C}_3\text{H}_7)(\text{CH}_3)$,
 $-\text{CH}=\text{N}-\text{NHCH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$, $-\text{CH}=\text{N}-\text{NHCH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$, $-\text{CH}=\text{N}-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$,
 $-\text{CH}=\text{N}-\text{NHCH}_2\text{CF}_3$, $-\text{CH}=\text{N}-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}_3$, $-\text{CH}=\text{N}-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}_2\text{H}_5$,
25 $-\text{CH}=\text{N}-\text{NH}-\text{COOCH}_3$, $-\text{CH}=\text{N}-\text{NH}-\text{COOC}_2\text{H}_5$, $-\text{CH}=\text{N}-\text{NH}-\text{COO}-\text{tert.}-\text{C}_4\text{H}_9$,
 $-\text{CH}=\text{N}-\text{pyrrolidin-1-yl}$, $-\text{CH}=\text{N}-\text{piperidin-1-yl}$,
 $-\text{CH}=\text{N}-\text{morpholin-4-yl}$, $-\text{CH}=\text{N}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{CH}=\text{N}-\text{NH}-(4-\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4)$,
 $-\text{CH}=\text{N}-\text{NH}-(4-\text{NO}_2-\text{C}_6\text{H}_4)$, $-\text{CH}=\text{N}-\text{NH}-(4-\text{F}-\text{C}_6\text{H}_4)$,
 $-\text{CH}=\text{N}-\text{NH}-(4-\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4)$, $-\text{CH}=\text{N}-\text{NH}-(2,4-\text{Cl}_2-\text{C}_6\text{H}_3)$,
30 $-\text{CH}=\text{N}-\text{NH}-(2,4-(\text{NO}_2)_2-\text{C}_6\text{H}_3)$, $-\text{CH}=\text{N}-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}_2$, $-\text{CH}=\text{N}-\text{NH}-\text{CO}-\text{NHCH}_3$,
 $-\text{CH}=\text{N}-\text{NH}-\text{CO}-\text{NHC}_2\text{H}_5$, $-\text{CH}=\text{N}-\text{NH}-\text{CO}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$,
 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{OCH}_3$, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{OC}_2\text{H}_5$, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-n-\text{C}_3\text{H}_7$,
 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-i-\text{C}_3\text{H}_7$, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-n-\text{C}_4\text{H}_9$, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-\text{tert.}-\text{C}_4\text{H}_9$,
 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-\text{cyclopropyl}$, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-\text{cyclobutyl}$,
35 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-\text{cyclopentyl}$, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-\text{cyclohexyl}$,
 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-\text{cycloheptyl}$, $-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$, $-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{OCH}_3$,
 $-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{OC}_2\text{H}_5$, $-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{O}-n-\text{C}_3\text{H}_7$,
 $-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{O}-i-\text{C}_3\text{H}_7$, $-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{O}-n-\text{C}_4\text{H}_9$,
 $-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{O}-\text{tert.}-\text{C}_4\text{H}_9$, $-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{O}-\text{cyclopropyl}$,
40 $-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{O}-\text{cyclobutyl}$, $-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{O}-\text{cyclopentyl}$,

- CH=C(Br)-CO-OCH(CH₃)-OC₂H₅, -CH=C(Br)-CO-O-CH₂CH₂-OCH₃,
-CH=C(Br)-CO-O-CH₂CH₂-OC₂H₅, -CH=C(CN)-CO-OCH₂-OCH₃,
-CH=C(CN)-CO-OCH₂-OC₂H₅, -CH=C(CN)-CO-OCH₂-O-n-C₃H₇,
-CH=C(CN)-CO-OCH₂-O-i-C₃H₇, -CH=C(CN)-CO-OCH(CH₃)-OCH₃,
5 -CH=C(CN)-CO-OCH(CH₃)-OC₂H₅, -CH=C(CN)-CO-O-CH₂CH₂-OCH₃,
-CH=C(CN)-CO-O-CH₂CH₂-OC₂H₅, -CH=CH-CO-OCH₂-CF₃,
-CH=CH-CO-OCH₂-CCl₃, -CH=CH-CO-OCH₂-oxiranyl,
-CH=CH-CO-O(CH₂)₃-Br, -CH=CH-CO-OCH₂-CH=CH₂, -CH=CH-CO-OCH₂-C≡CH,
-CH=CH-CO-OCH₂-CN, -CH=CH-CO-O(CH₂)₂-CN, -CH=C(CH₃)-CO-OCH₂-CF₃,
10 -CH=C(CH₃)-CO-OCH₂-CCl₃, -CH=C(CH₃)-CO-OCH₂-oxiranyl,
-CH=C(CH₃)-CO-O(CH₂)₃-Br, -CH=C(CH₃)-CO-OCH₂-CH=CH₂,
-CH=C(CH₃)-CO-OCH₂-C≡CH, -CH=C(CH₃)-CO-OCH₂-CN,
-CH=C(CH₃)-CO-O(CH₂)₂-CN, -CH=C(C₂H₅)-CO-OCH₂-CF₃,
-CH=C(C₂H₅)-CO-OCH₂-CCl₃, -CH=C(C₂H₅)-CO-OCH₂-oxiranyl,
15 -CH=C(C₂H₅)-CO-O(CH₂)₃-Br, -CH=C(C₂H₅)-CO-OCH₂-CH=CH₂,
-CH=C(C₂H₅)-CO-OCH₂-C≡CH, -CH=C(C₂H₅)-CO-OCH₂-CN,
-CH=C(C₂H₅)-CO-O(CH₂)₂-CN, -CH=C(Cl)-CO-OCH₂-CF₃,
-CH=C(Cl)-CO-OCH₂-CCl₃, -CH=C(Cl)-CO-OCH₂-oxiranyl,
-CH=C(Cl)-CO-O(CH₂)₃-Br, -CH=C(Cl)-CO-OCH₂-CH=CH₂,
20 -CH=C(Cl)-CO-OCH₂-C≡CH, -CH=C(Cl)-CO-OCH₂-CN,
-CH=C(Cl)-CO-O(CH₂)₂-CN, -CH=C(Br)-CO-OCH₂-CF₃,
-CH=C(Br)-CO-OCH₂-CCl₃, -CH=C(Br)-CO-OCH₂-oxiranyl,
-CH=C(Br)-CO-O(CH₂)₃-Br, -CH=C(Br)-CO-OCH₂-CH=CH₂,
-CH=C(Br)-CO-OCH₂-C≡CH, -CH=C(Br)-CO-OCH₂-CN,
25 -CH=C(Br)-CO-O(CH₂)₂-CN, -CH=C(CN)-CO-OCH₂-CF₃,
-CH=C(CN)-CO-OCH₂-CCl₃, -CH=C(CN)-CO-OCH₂-oxiranyl,
-CH=C(CN)-CO-O(CH₂)₃-Br, -CH=C(CN)-CO-OCH₂-CH=CH₂,
-CH=C(CN)-CO-OCH₂-C≡CH, -CH=C(CN)-CO-OCH₂-CN,
-CH=C(CN)-CO-O(CH₂)₂-CN, -CH=CH-CO-CH₃, -CH=CH-CO-C₂H₅,
30 -CH=CH-CO-n-C₃H₇, -CH=CH-CO-i-C₃H₇, -CH=CH-CO-n-C₄H₉,
-CH=CH-CO-tert.-C₄H₉, -CH=CH-CO-CH₂Cl, -CH=CH-CO-CH₂Br,
-CH=CH-CO-CHCl₂, -CH=CH-CO-CH₂-OCH₃, -CH=CH-CO-CH(OCH₃)₂,
-CH=CH-CO-CH₂-SCH₃, -CH=C(CH₃)-CO-CH₃, -CH=C(CH₃)-CO-C₂H₅,
-CH=C(CH₃)-CO-n-C₃H₇, -CH=C(CH₃)-CO-i-C₃H₇, -CH=C(CH₃)-CO-n-C₄H₉,
35 -CH=C(CH₃)-CO-tert.-C₄H₉, -CH=C(CH₃)-CO-CH₂Cl,
-CH=C(CH₃)-CO-CH₂Br, -CH=C(CH₃)-CO-CHCl₂, -CH=C(CH₃)-CO-CH₂-OCH₃,
-CH=C(CH₃)-CO-CH(OCH₃)₂, -CH=C(CH₃)-CO-CH₂-SCH₃,
-CH=C(C₂H₅)-CO-CH₃, -CH=C(C₂H₅)-CO-C₂H₅, -CH=C(C₂H₅)-CO-n-C₃H₇,
-CH=C(C₂H₅)-CO-i-C₃H₇, -CH=C(C₂H₅)-CO-n-C₄H₉,
40 -CH=C(C₂H₅)-CO-tert.-C₄H₉, -CH=C(C₂H₅)-CO-CH₂Cl,

- CH=C(C₂H₅)-CO-CH₂Br, -CH=C(C₂H₅)-CO-CHCl₂,
 - CH=C(C₂H₅)-CO-CH₂-OCH₃, -CH=C(C₂H₅)-CO-CH(OCH₃)₂,
 - CH=C(C₂H₅)-CO-CH₂-SCH₃, -CH=C(Cl)-CO-CH₃, -CH=C(Cl)-CO-C₂H₅,
 - CH=C(Cl)-CO-n-C₃H₇, -CH=C(Cl)-CO-i-C₃H₇, -CH=C(Cl)-CO-n-C₄H₉,
 - 5 -CH=C(Cl)-CO-tert.-C₄H₉, -CH=C(Cl)-CO-CH₂Cl, -CH=C(Cl)-CO-CH₂Br,
 - CH=C(Cl)-CO-CHCl₂, -CH=C(Cl)-CO-CH₂-OCH₃,
 - CH=C(Cl)-CO-CH(OCH₃)₂, -CH=C(Cl)-CO-CH₂-SCH₃, -CH=C(Br)-CO-CH₃,
 - CH=C(Br)-CO-C₂H₅, -CH=C(Br)-CO-n-C₃H₇, -CH=C(Br)-CO-i-C₃H₇,
 - CH=C(Br)-CO-n-C₄H₉, -CH=C(Br)-CO-tert.-C₄H₉, -CH=C(Br)-CO-CH₂Cl,
 - 10 -CH=C(Br)-CO-CH₂Br, -CH=C(Br)-CO-CHCl₂, -CH=C(Br)-CO-CH₂-OCH₃,
 - CH=C(Br)-CO-CH(OCH₃)₂, -CH=C(Br)-CO-CH₂-SCH₃, -CH=C(CN)-CO-CH₃,
 - CH=C(CN)-CO-C₂H₅, -CH=C(CN)-CO-n-C₃H₇, -CH=C(CN)-CO-i-C₃H₇,
 - CH=C(CN)-CO-n-C₄H₉, -CH=C(CN)-CO-tert.-C₄H₉, -CH=C(CN)-CO-CH₂Cl,
 - CH=C(CN)-CO-CH₂Br, -CH=C(CN)-CO-CHCl₂, -CH=C(CN)-CO-CH₂-OCH₃,
 - 15 -CH=C(CN)-CO-CH(OCH₃)₂, -CH=C(CN)-CO-CH₂-SCH₃, -CH=CH-CO-C₆H₅,
 - CH=CH-CO-(4-Cl-C₆H₄), -CH=C(CH₃)-CO-C₆H₅,
 - CH=C(CH₃)-CO-(4-Cl-C₆H₄), -CH=C(C₂H₅)-CO-C₆H₅,
 - CH=C(C₂H₅)-CO-(4-Cl-C₆H₄), -CH=C(Cl)-CO-C₆H₅, -CH=C(Br)-CO-C₆H₅,
 - CH=C(CN)-CO-C₆H₅ -CH=CH-CO-NH₂, -CH=CH-CO-NHCH₃,
 - 20 -CH=CH-CO-N(CH₃)₂, -CH=CH-CO-NH-C₂H₅, -CH=CH-CO-N(C₂H₅)₂,
 - CH=CH-CO-NH-n-C₃H₇, -CH=CH-CO-NH-i-C₃H₇,
 - CH=CH-CO-NH-tert.-C₄H₉, -CH=CH-CO-NH-cyclopropyl,
 - CH=CH-CO-NH-cyclobutyl, -CH=CH-CO-NH-cyclopentyl,
 - CH=CH-CO-NH-cyclohexyl, -CH=CH-CO-NH-cycloheptyl,
 - 25 -CH=CH-CO-NH-cyclooctyl, -CH=CH-CO-pyrrolidin-1-yl,
 - CH=CH-CO-piperidin-1-yl, -CH=CH-CO-morpholin-4-yl,
 - CH=CH-CO-NH-CH₂CH=CH₂, -CH=CH-CO-NH-CH₂C≡CH,
 - CH=CH-CO-N(CH₃)-CH₂C≡CH, -CH=CH-CO-NH-(CH₂)₂Cl,
 - CH=CH-CO-NH-C₆H₅, -CH=C(CH₃)-CO-NH₂, -CH=C(CH₃)-CO-NHCH₃,
 - 30 -CH=C(CH₃)-CO-N(CH₃)₂, -CH=C(CH₃)-CO-NH-C₂H₅,
 - CH=C(CH₃)-CO-N(C₂H₅)₂, -CH=C(CH₃)-CO-NH-n-C₃H₇,
 - CH=C(CH₃)-CO-NH-i-C₃H₇, -CH=C(CH₃)-CO-NH-tert.-C₄H₉,
 - CH=C(CH₃)-CO-NH-cyclopropyl, -CH=C(CH₃)-CO-NH-cyclobutyl,
 - CH=C(CH₃)-CO-NH-cyclopentyl, -CH=C(CH₃)-CO-NH-cyclohexyl,
 - 35 -CH=C(CH₃)-CO-NH-cycloheptyl, -CH=C(CH₃)-CO-NH-cyclooctyl,
 - CH=C(CH₃)-CO-pyrrolidin-1-yl, -CH=C(CH₃)-CO-piperidin-1-yl,
 - CH=C(CH₃)-CO-morpholin-4-yl, -CH=C(CH₃)-CO-NH-CH₂CH=C(CH₃)₂,
 - CH=C(CH₃)-CO-NH-CH₂C≡CH, -CH=C(CH₃)-CO-N(CH₃)-CH₂C≡CH,
 - CH=C(CH₃)-CO-NH-(CH₂)₂Cl, -CH=C(CH₃)-CO-NH-C₆H₅,
 - 40 -CH=C(C₂H₅)-CO-NH₂, -CH=C(C₂H₅)-CO-NHCH₃, -CH=C(C₂H₅)-CO-N(CH₃)₂,

- CH=C(C₂H₅)-CO-NH-C₂H₅, -CH=C(C₂H₅)-CO-N(C₂H₅)₂,
-CH=C(C₂H₅)-CO-NH-n-C₃H₇, -CH=C(C₂H₅)-CO-NH-i-C₃H₇,
-CH=C(C₂H₅)-CO-NH-tert.-C₄H₉, -CH=C(C₂H₅)-CO-NH-cyclopropyl,
-CH=C(C₂H₅)-CO-NH-cyclobutyl, -CH=C(C₂H₅)-CO-NH-cyclopentyl,
5 -CH=C(C₂H₅)-CO-NH-cyclohexyl, -CH=C(C₂H₅)-CO-NH-cycloheptyl,
-CH=C(C₂H₅)-CO-NH-cyclooctyl, -CH=C(C₂H₅)-CO-pyrrolidin-1-yl,
-CH=C(C₂H₅)-CO-piperidin-1-yl, -CH=C(C₂H₅)-CO-morpholin-4-yl,
-CH=C(C₂H₅)-CO-NH-CH₂CH=C(C₂H₅)₂, -CH=C(C₂H₅)-CO-NH-CH₂C≡CH,
-CH=C(C₂H₅)-CO-N(CH₃)-CH₂C≡CH, -CH=C(C₂H₅)-CO-NH-(CH₂)₂Cl,
10 -CH=C(C₂H₅)-CO-NH-C₆H₅, -CH=C(Cl)-CO-NH₂, -CH=C(Cl)-CO-NHCH₃,
-CH=C(Cl)-CO-N(CH₃)₂, -CH=C(Cl)-CO-NH-C₂H₅,
-CH=C(Cl)-CO-N(C₂H₅)₂, -CH=C(Cl)-CO-NH-n-C₃H₇,
-CH=C(Cl)-CO-NH-i-C₃H₇, -CH=C(Cl)-CO-NH-tert.-C₄H₉,
-CH=C(Cl)-CO-NH-cyclopropyl, -CH=C(Cl)-CO-NH-cyclobutyl,
15 -CH=C(Cl)-CO-NH-cyclopentyl, -CH=C(Cl)-CO-NH-cyclohexyl,
-CH=C(Cl)-CO-NH-cycloheptyl, -CH=C(Cl)-CO-NH-cyclooctyl,
-CH=C(Cl)-CO-pyrrolidin-1-yl, -CH=C(Cl)-CO-piperidin-1-yl,
-CH=C(Cl)-CO-morpholin-4-yl, -CH=C(Cl)-CO-NH-CH₂CH=C(Cl)₂,
-CH=C(Cl)-CO-NH-CH₂C≡CH, -CH=C(Cl)-CO-N(CH₃)-CH₂C≡CH,
20 -CH=C(Cl)-CO-NH-(CH₂)₂Cl, -CH=C(Cl)-CO-NH-C₆H₅, -CH=C(Br)-CO-NH₂,
-CH=C(Br)-CO-NHCH₃, -CH=C(Br)-CO-N(CH₃)₂, -CH=C(Br)-CO-NH-C₂H₅,
-CH=C(Br)-CO-N(C₂H₅)₂, -CH=C(Br)-CO-NH-n-C₃H₇,
-CH=C(Br)-CO-NH-i-C₃H₇, -CH=C(Br)-CO-NH-tert.-C₄H₉,
-CH=C(Br)-CO-NH-cyclopropyl, -CH=C(Br)-CO-NH-cyclobutyl,
25 -CH=C(Br)-CO-NH-cyclopentyl, -CH=C(Br)-CO-NH-cyclohexyl,
-CH=C(Br)-CO-NH-cycloheptyl, -CH=C(Br)-CO-NH-cyclooctyl,
-CH=C(Br)-CO-pyrrolidin-1-yl, -CH=C(Br)-CO-piperidin-1-yl,
-CH=C(Br)-CO-morpholin-4-yl, -CH=C(Br)-CO-NH-CH₂CH=C(Br)₂,
-CH=C(Br)-CO-NH-CH₂C≡CH, -CH=C(Br)-CO-N(CH₃)-CH₂C≡CH,
30 -CH=C(Br)-CO-NH-(CH₂)₂Cl, -CH=C(Br)-CO-NH-C₆H₅, -CH=C(CN)-CO-NH₂,
-CH=C(CN)-CO-NHCH₃, -CH=C(CN)-CO-N(CH₃)₂, -CH=C(CN)-CO-NH-C₂H₅,
-CH=C(CN)-CO-N(C₂H₅)₂, -CH=C(CN)-CO-NH-n-C₃H₇,
-CH=C(CN)-CO-NH-i-C₃H₇, -CH=C(CN)-CO-NH-tert.-C₄H₉,
-CH=C(CN)-CO-NH-cyclopropyl, -CH=C(CN)-CO-NH-cyclobutyl,
35 -CH=C(CN)-CO-NH-cyclopentyl, -CH=C(CN)-CO-NH-cyclohexyl,
-CH=C(CN)-CO-NH-cycloheptyl, -CH=C(CN)-CO-NH-cyclooctyl,
-CH=C(CN)-CO-pyrrolidin-1-yl, -CH=C(CN)-CO-piperidin-1-yl,
-CH=C(CN)-CO-morpholin-4-yl, -CH=C(CN)-CO-NH-CH₂CH=C(CN)₂,
-CH=C(CN)-CO-NH-CH₂C≡CH, -CH=C(CN)-CO-N(CH₃)-CH₂C≡CH,
40 -CH=C(CN)-CO-NH-(CH₂)₂Cl, -CH=C(CN)-CO-NH-C₆H₅, -CH=CH-CO-SCH₃,

- CH=CH-CO-SC₂H₅, -CH=CH-CO-S-n-C₃H₇, -CH=CH-CO-S-i-C₃H₇,
 - CH=CH-CO-S-n-C₄H₉, -CH=CH-CO-S-tert.-C₄H₉, -CH=C(CH₃)-CO-SCH₃,
 - CH=C(CH₃)-CO-SC₂H₅, -CH=C(CH₃)-CO-S-n-C₃H₇,
 - CH=C(CH₃)-CO-S-i-C₃H₇, -CH=C(CH₃)-CO-S-n-C₄H₉,
 - 5 -CH=C(CH₃)-CO-S-tert.-C₄H₉, -CH=C(C₂H₅)-CO-SCH₃,
 - CH=C(C₂H₅)-CO-SC₂H₅, -CH=C(C₂H₅)-CO-S-n-C₃H₇,
 - CH=C(C₂H₅)-CO-S-i-C₃H₇, -CH=C(C₂H₅)-CO-S-n-C₄H₉,
 - CH=C(C₂H₅)-CO-S-tert.-C₄H₉, -CH=C(Cl)-CO-SCH₃,
 - CH=C(Cl)-CO-SC₂H₅, -CH=C(Cl)-CO-S-n-C₃H₇, -CH=C(Cl)-CO-S-i-C₃H₇,
 - 10 -CH=C(Cl)-CO-S-n-C₄H₉, -CH=C(Cl)-CO-S-tert.-C₄H₉,
 - CH=C(Br)-CO-SCH₃, -CH=C(Br)-CO-SC₂H₅, -CH=C(Br)-CO-S-n-C₃H₇,
 - CH=C(Br)-CO-S-i-C₃H₇, -CH=C(Br)-CO-S-n-C₄H₉,
 - CH=C(Br)-CO-S-tert.-C₄H₉, -CH=C(CN)-CO-SCH₃, -CH=C(CN)-CO-SC₂H₅,
 - CH=C(CN)-CO-S-n-C₃H₇, -CH=C(CN)-CO-S-i-C₃H₇,
 - 15 -CH=C(CN)-CO-S-n-C₄H₉, -CH=C(CN)-CO-S-tert.-C₄H₉,
 - CH=C(COCH₃)-CO-OCH₃, -CH=C(COC₂H₅)-CO-OCH₃,
 - CH=C(CO-n-C₃H₇)-CO-OCH₃, -CH=C(COCH₃)-CO-OC₂H₅,
 - CH=C(COC₂H₅)-CO-OC₂H₅, -CH=C(CO-n-C₃H₇)-CO-OC₂H₅,
 - CH=C(COCH₃)-CO-O-n-C₃H₇, -CH=C(COC₂H₅)-CO-O-n-C₃H₇,
 - 20 -CH=C(CO-n-C₃H₇)-CO-O-n-C₃H₇, -CH=C(CF₃)-CO-OCH₃,
 - CH=C(CF₃)-CO-OC₂H₅, -CH=C(CF₃)-CO-O-n-C₃H₇,
 - CH=C(CF₃)-CO-O-i-C₃H₇, -CH=C(CF₃)-CO-O-n-C₄H₉,
 - CH=C(CF₃)-CO-O-tert.-C₄H₉, -CH=C(COOCH₃)₂, -CH=C(COOC₂H₅)₂,
 - CH=C(COOCH₃)-CO-OC₂H₅, -CH=C(COO-n-C₃H₇)-CO-OCH₃,
 - 25 -CH=C(COO-n-C₃H₇)-CO-OC₂H₅, -CH=C(COO-n-C₃H₇)₂,
 - CH=CH-CH=CH-COOH, -CH=CH-CH=CH-CO-OCH₃, -CH=CH-CH=CH-CO-OC₂H₅,
 - CH=CH-CH=C(COOCH₃)₂, -CH=CH-CH=C(CN)-CO-OCH₃,
 - CH=CH-CH=C(CN)-CO-OC₂H₅, -CH=C(CH₃)-CH=C(CN)-CO-OCH₃,
 - CH=C(CH₃)-CH=C(CN)-CO-OC₂H₅, -CH=C(CH₃)-CH=C(CH₃)-CO-OCH₃,
 - 30 -CH=C(CH₃)-CH=C(Cl)-CO-OCH₃, -CH=C(CH₃)-CH=C(Br)-CO-OCH₃,
 - CH=C(CH₃)-CH=C(CH₃)-CO-OC₂H₅, -CH=C(CH₃)-CH=C(Cl)-CO-OC₂H₅,
 - CH=C(CH₃)-CH=C(Br)-CO-OC₂H₅, -CH=C(CH₃)-CH=C(CN)-CO-NH₂,
 - CH=C(CH₃)-CH=C(CN)-CO-NH-CH₃, -CH=CH-(CH₂)₂-COOH,
 - CH=CH-(CH₂)₂-CO-OCH₃, -CH=CH-(CH₂)₂-CO-OC₂H₅,
 - 35 -CH=CH-CH₂-CH(COOCH₃)₂, -CH=CH-CH₂-CH(COOC₂H₅)₂,
 - CH=CH-CH₂-CH(CN)-CO-OCH₃, -CH=CH-CH₂-CH(CN)-CO-OC₂H₅,
 - CH=CH-CH₂-CH(CH₃)-CO-OCH₃, -CH=CH-CH₂-CH(CH₃)-CO-OC₂H₅,
 - CH=CH-(CH₂)₂-CO-NH₂, -CH=CH-(CH₂)₂-CO-NH-CH₃, -CH=CH-CH₂-COOH,
 - CH=CH-CH₂-CO-OCH₃, -CH=CH-CH₂-CO-OC₂H₅,
 - 40 -CH=C(COOCH₃)-CH₂-CO-OCH₃, -CH=C(COOCH₃)-CH₂-CO-OC₂H₅,

- $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}_2$, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_3$, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$,
 $-\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$, $-\text{CH}(\text{SCH}_3)_2$, $-\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, $-\text{CH}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$, $-\text{CH}(\text{O}-n-\text{C}_3\text{H}_7)_2$,
 $-\text{CH}(\text{O}-i-\text{C}_3\text{H}_7)_2$, $-\text{CH}(\text{S}-n-\text{C}_3\text{H}_7)_2$, $-\text{CH}(\text{S}-i-\text{C}_3\text{H}_7)_2$, $-\text{CH}(\text{O}-n-\text{C}_4\text{H}_9)_2$,
 $-\text{CH}(\text{O}-i-\text{C}_4\text{H}_9)_2$, $-\text{CH}(\text{O}-s-\text{C}_4\text{H}_9)_2$, $-\text{CH}(\text{O}-\text{tert.}-\text{C}_4\text{H}_9)_2$,
5 $-\text{CH}(\text{S}-n-\text{C}_4\text{H}_9)_2$, $-\text{CH}(\text{S}-i-\text{C}_4\text{H}_9)_2$, $-\text{CH}(\text{S}-s-\text{C}_4\text{H}_9)_2$,
 $-\text{CH}(\text{S}-\text{tert.}-\text{C}_4\text{H}_9)_2$, $-\text{CH}(\text{OC}_5\text{H}_{11})_2$, 1,3-Dioxolan-2-yl, 1,3-Dithio-
lan-2-yl, 1,3-Oxathiolan-2-yl, 4-Methyl-1,3-dioxolan-2-yl,
4-Methyl-1,3-dithiolan-2-yl, 4-Methyl-1,3-oxathiolan-2-yl,
5-Methyl-1,3-oxathiolan-2-yl, 4-Ethyl-1,3-dioxolan-2-yl, 4-Ethyl-
10 1,4-dithiolan-2-yl, 4-Ethyl-1,3-oxathiolan-2-yl, 5-Ethyl-1,3-oxa-
thiolan-2-yl, 4,5-Dimethyl-1,3-dioxolan-2-yl, 4,4-Dimethyl-1,3-
dioxolan-2-yl, 4,5-Dimethyl-1,3-dithiolan-2-yl, 5,5-Dimethyl-1,3-
dithiolan-2-yl, 4,5-Dimethyl-1,3-oxathiolan-2-yl, 5,5-Dimethyl-
1,3-oxathiolan-2-yl, 4,4-Dimethyl-1,3-oxathiolan-2-yl, 4-Vinyl-
15 1,3-dioxolan-2-yl, 4-Vinyl-1,3-dithiolan-2-yl, 4-Vinyl-1,3-oxa-
thiolan-2-yl, 5-Vinyl-1,3-oxathiolan-2-yl, 4-Chlormethyl-1,3-
dioxolan-2-yl, 4-Chlormethyl-1,3-dithiolan-2-yl, 4-Chlormethyl-
1,3-oxathiolan-2-yl, 5-Chlormethyl-1,3-oxathiolan-2-yl,
4-Hydroxymethyl-1,3-dioxolan-2-yl, 4-Hydroxymethyl-1,3-dithio-
20 lan-2-yl, 4-Hydroxymethyl-1,3-oxathiolan-2-yl, 5-Hydroxymethyl-
1,3-oxathiolan-2-yl, 4-Methoxymethyl-1,3-dioxolan-2-yl, 4-Allyl-
oxymethyl-1,3-dioxolan-2-yl, 4-Propargyloxymethyl-1,3-dioxolan-
2-yl, 4-Acetoxymethyl-1,3-dioxolan-2-yl, 4-Methoxymethyl-1,3-
dithiolan-2-yl, 4-Allyloxymethyl-1,3-dithiolan-2-yl, 4-Propargyl-
25 oxymethyl-1,3-dithiolan-2-yl, 4-Acetoxymethyl-1,3-dithiolan-2-yl,
4-Methoxymethyl-1,3-oxathiolan-2-yl, 5-Methoxymethyl-1,3-oxa-
thiolan-2-yl, 4-Allyloxymethyl-1,3-oxathiolan-2-yl, 5-Allyloxy-
methyl-1,3-oxathiolan-2-yl, 4-Propargyloxymethyl-1,3-oxathiolan-
2-yl, 5-Propargyloxymethyl-1,3-oxathiolan-2-yl, 4-Acetoxymethyl-
30 1,3-oxathiolan-2-yl, 5-Acetoxymethyl-1,3-oxathiolan-2-yl,
4-Methylthiomethyl-1,3-dioxolan-2-yl, 4-Methylthiomethyl-1,3-
dithiolan-2-yl, 4-Carboxy-1,3-dioxolan-2-yl, 4-Carboxy-1,3-
dithiolan-2-yl, 4-Methoxycarbonyl-1,3-dioxolan-2-yl, 4-Ethoxy-
carbonyl-1,3-dioxolan-2-yl, 4-n-Butoxycarbonyl-1,3-dioxolan-2-yl,
35 4-Methoxycarbonyl-1,3-dithiolan-2-yl, 4-Ethoxycarbonyl-1,3-di-
thiolan-2-yl, 4-n-Butoxycarbonyl-1,3-dithiolan-2-yl, 4-Methoxy-
carbonyl-4-methyl-1,3-dioxolan-2-yl, 4-Methoxycarbonyl-4-methyl-
1,3-dithiolan-2-yl, 4-Ethoxycarbonyl-4-methyl-1,3-dioxolan-2-yl,
4-Ethoxycarbonyl-4-methyl-1,3-dithiolan-2-yl, 4-n-Butoxycarbonyl-
40 4-methyl-1,3-dioxolan-2-yl, 4-n-Butoxycarbonyl-4-methyl-1,3-di-

- thiolan-2-yl, 4-Cyanomethyl-1,3-dioxolan-2-yl, 4-Cyanomethyl-1,3-dithiolan-2-yl, 1,3-Dioxan-2-yl, 1,3-Dithian-2-yl, 1,3-Oxathian-2-yl, 5-Methyl-1,3-dioxan-2-yl, 5-Methyl-1,3-dithian-2-yl, 5-Methyl-1,3-oxathian-2-yl, 5,5-Dimethyl-1,3-dioxan-2-yl, 4,6-Dimethyl-1,3-dioxan-2-yl, 4,4-Dimethyl-1,3-dioxan-2-yl, 5,5-Dimethyl-1,3-dithian-2-yl, 4,6-Dimethyl-1,3-dithian-2-yl, 4,4-Dimethyl-1,3-dithian-2-yl, 5,5-Dimethyl-1,3-oxathian-2-yl, 4,4-Dimethyl-1,3-oxathian-2-yl, 6,6-Dimethyl-1,3-oxathian-2-yl, 4-Hydroxymethyl-1,3-dioxan-2-yl, 4-Methoxymethyl-1,3-dioxan-2-yl, 4-Allyloxymethyl-1,3-dioxan-2-yl, 4-Acetoxyethyl-1,3-dioxan-2-yl, 4-Hydroxymethyl-1,3-dithian-2-yl, 4-Methoxymethyl-1,3-dithian-2-yl, 4-Allyloxymethyl-1,3-dithian-2-yl, 4-Acetoxyethyl-1,3-dithian-2-yl, 4-Chlormethyl-1,3-dioxan-2-yl, 4-Chlormethyl-1,3-dithian-2-yl, 1,3-Dioxepan-2-yl, 1,3-Dithiepan-2-yl, 1,3-Dioxep-5-en-2-yl, 4-Methoxycarbonyl-1,3-dioxan-2-yl, 4-Ethoxycarbonyl-1,3-dioxan-2-yl, 4-n-Butoxycarbonyl-1,3-dioxan-2-yl, 4-Methoxycarbonyl-1,3-dithian-2-yl, 4-Ethoxycarbonyl-1,3-dithian-2-yl, 4-n-Butoxycarbonyl-1,3-dithian-2-yl, 4-Methoxycarbonyl-4-methyl-1,3-dioxan-2-yl, 4-n-Butoxycarbonyl-4-methyl-1,3-dioxan-2-yl, 4-Methoxycarbonyl-4-methyl-1,3-dithian-2-yl, 4-Ethoxycarbonyl-4-methyl-1,3-dithian-2-yl, 4-n-Butoxycarbonyl-4-methyl-1,3-dithian-2-yl, 4-n-Butoxycarbonyl-4-methyl-1,3-dithian-2-yl, -C(CH₃)(OCH₃)₂, -C(CH₃)(SCH₃)₂, -C(CH₃)(OC₂H₅)₂, -C(CH₃)(SC₂H₅)₂, -C(CH₃)(O-n-C₃H₇)₂, -C(CH₃)(O-i-C₃H₇)₂, -C(CH₃)(S-n-C₃H₇)₂, -C(CH₃)(S-i-C₃H₇)₂, -C(CH₃)(O-n-C₄H₉)₂, -C(CH₃)(O-i-C₄H₉)₂, -C(CH₃)(O-s-C₄H₉)₂, -C(CH₃)(O-tert.-C₄H₉)₂, -C(CH₃)(S-n-C₄H₉)₂, -C(CH₃)(S-i-C₄H₉)₂, -C(CH₃)(S-s-C₄H₉)₂, -C(CH₃)(S-tert.-C₄H₉)₂, -C(CH₃)(O-n-C₅H₁₁)₂, 2-Methyl-1,3-dioxolan-2-yl, 2-Methyl-1,3-dithiolan-2-yl, 2-Methyl-1,3-oxathiolan-2-yl, 2,4-Dimethyl-1,3-dioxolan-2-yl, 2,4-Dimethyl-1,3-dithiolan-2-yl, 2,4-Dimethyl-1,3-oxathiolan-2-yl, 2,5-Dimethyl-1,3-oxathiolan-2-yl, 4-Ethyl-2-methyl-1,3-dioxolan-2-yl, 4-Ethyl-2-methyl-1,3-dithiolan-2-yl, 4-Ethyl-2-methyl-1,3-oxathiolan-2-yl, 5-Ethyl-2-methyl-1,3-oxathiolan-2-yl, 2,4,5-Trimethyl-1,3-dioxolan-2-yl, 2,4,4-Trimethyl-1,3-dithiolan-2-yl, 2,4,5-Trimethyl-1,3-oxathiolan-2-yl, 2,4,4-Trimethyl-1,3-oxathiolan-2-yl, 2-Methyl-4-vinyl-1,3-dioxolan-2-yl, 2-Methyl-4-vinyl-1,3-dithiolan-2-yl, 2-Methyl-4-vinyl-1,3-oxathiolan-2-yl, 2-Methyl-5-vinyl-1,3-oxathiolan-2-yl, 4-Chlormethyl-2-methyl-1,3-dioxolan-2-yl, 4-Chlormethyl-2-

- methyl-1,3-dithiolan-2-yl, 4-Chlormethyl-2-methyl-1,3-oxathiolan-2-yl, 5-Chlormethyl-2-methyl-1,3-oxathiolan-2-yl, 4-Hydroxymethyl-2-methyl-1,3-dioxolan-2-yl, 4-Hydroxymethyl-2-methyl-1,3-dithiolan-2-yl, 4-Hydroxymethyl-2-methyl-1,3-oxathiolan-2-yl,
- 5 5-Hydroxymethyl-2-methyl-1,3-oxathiolan-2-yl, 4-Methoxymethyl-2-methyl-1,3-dioxolan-2-yl, 4-Allyloxymethyl-2-methyl-1,3-dioxolan-2-yl, 2-Methyl-4-propargyloxymethyl-1,3-dioxolan-2-yl, 4-Acetoxy-2-methyl-1,3-dioxolan-2-yl, 4-Methoxymethyl-2-methyl-1,3-dithiolan-2-yl, 4-Allyloxymethyl-2-methyl-1,3-dithiolan-2-yl,
- 10 2-Methyl-4-propargyloxymethyl-1,3-dithiolan-2-yl, 4-Acetoxy-2-methyl-1,3-dithiolan-2-yl, 4-Methoxymethyl-2-methyl-1,3-oxathiolan-2-yl, 5-Methoxymethyl-2-methyl-1,3-oxathiolan-2-yl, 4-Allyloxymethyl-2-methyl-1,3-oxathiolan-2-yl, 5-Allyloxymethyl-2-methyl-1,3-oxathiolan-2-yl, 2-Methyl-4-propargyloxymethyl-1,3-oxathiolan-2-yl,
- 15 2-Methyl-5-propargyloxymethyl-1,3-oxathiolan-2-yl, 4-Acetoxy-2-methyl-1,3-oxathiolan-2-yl, 5-Acetoxy-2-methyl-1,3-oxathiolan-2-yl, 2-Methyl-4-methylthiomethyl-1,3-dioxolan-2-yl, 2-Methyl-4-methylthiomethyl-1,3-dithiolan-2-yl, 4-Carboxy-2-methyl-1,3-dioxolan-2-yl, 4-Carboxy-2-methyl-1,3-dithiolan-2-yl,
- 20 4-Methoxycarbonyl-2-methyl-1,3-dioxolan-2-yl, 4-Ethoxycarbonyl-2-methyl-1,3-dioxolan-2-yl, 4-n-Butoxycarbonyl-2-methyl-1,3-dioxolan-2-yl, 4-Methoxycarbonyl-2-methyl-1,3-dithiolan-2-yl, 4-Ethoxycarbonyl-2-methyl-1,3-dithiolan-2-yl, 4-n-Butoxycarbonyl-2-methyl-1,3-dithiolan-2-yl, 2,4-Dimethyl-4-methoxycarbonyl-1,3-dioxolan-2-yl,
- 25 2,4-Dimethyl-4-methoxycarbonyl-1,3-dithiolan-2-yl, 2,4-Dimethyl-4-ethoxycarbonyl-1,3-dioxolan-2-yl, 2,4-Dimethyl-4-ethoxycarbonyl-1,3-dithiolan-2-yl, 2,4-Dimethyl-4-n-butoxycarbonyl-1,3-dioxolan-2-yl, 2,4-Dimethyl-4-n-butoxycarbonyl-1,3-dithiolan-2-yl, 4-Cyanomethyl-2-methyl-1,3-dioxolan-2-yl,
- 30 4-Cyanomethyl-2-methyl-1,3-dithiolan-2-yl, 2-Methyl-1,3-dioxan-2-yl, 2-Methyl-1,3-dithian-2-yl, 2-Methyl-1,3-oxathian-2-yl, 2,5-Dimethyl-1,3-dioxan-2-yl, 2,5-Dimethyl-1,3-dithian-2-yl, 2,5-Dimethyl-1,3-oxathian-2-yl, 2,5,5-Trimethyl-1,3-dioxan-2-yl, 2,4,6-Trimethyl-1,3-dioxan-2-yl,
- 35 2,4,4-Trimethyl-1,3-dithian-2-yl, 2,4,6-Trimethyl-1,3-dithian-2-yl, 2,4,4-Trimethyl-1,3-dithian-2-yl, 2,5,5-Trimethyl-1,3-oxathian-2-yl, 2,4,4-Trimethyl-1,3-oxathian-2-yl, 2,6,6-Trimethyl-1,3-oxathian-2-yl, 4-Hydroxymethyl-2-methyl-1,3-dioxan-2-yl, 4-Methoxymethyl-2-methyl-1,3-dioxan-2-yl, 4-Allyloxymethyl-2-
- 40 methyl-1,3-dioxan-2-yl, 4-Acetoxy-methyl-2-methyl-1,3-dioxan-2-yl,

- 4-Hydroxymethyl-2-methyl-1,3-dithian-2-yl, 4-Methoxymethyl-2-methyl-1,3-dithian-2-yl, 4-Allyloxymethyl-2-methyl-1,3-dithian-2-yl, 4-Acetoxymethyl-2-methyl-1,3-dithian-2-yl, 4-Chlormethyl-2-methyl-1,3-dioxan-2-yl, 4-Chlormethyl-2-methyl-1,3-dithian-2-yl,
- 5 -C(CH₃)=NH, -C(CH₃)=N-CH₃, -C(CH₃)=N-C₂H₅, -C(CH₃)=N-n-C₃H₇,
 -C(CH₃)=N-i-C₃H₇, -C(CH₃)=N-n-C₄H₉, -C(CH₃)=N-CH₂CH=CH₂,
 -C(CH₃)=N-CH₂CH=CH₂-CH₃, -C(CH₃)=N-CH₂C≡CH, -C(CH₃)=N-CH₂C≡C-CH₃,
 -C(CH₃)=N-cyclopropyl, -C(CH₃)=N-cyclobutyl, -C(CH₃)=N-cyclo-
 pentyl, -C(CH₃)=N-cyclohexyl, -C(CH₃)=N-cycloheptyl,
- 10 -C(CH₃)=N-CH₂-CH₂Cl, -C(CH₃)=N-CH₂Cl, -C(CH₃)=N-C₆H₅,
 -C(CH₃)=N-(2-F-C₆H₄), -C(CH₃)=N-(3-F-C₆H₄), -C(CH₃)=N-(4-F-C₆H₄),
 -C(CH₃)=N-(2-Cl-C₆H₄), -C(CH₃)=N-(3-Cl-C₆H₄),
 -C(CH₃)=N-(4-Cl-C₆H₄), -C(CH₃)=N-(2-CH₃-C₆H₄),
 -C(CH₃)=N-(3-CH₃-C₆H₄), -C(CH₃)=N-(4-CH₃-C₆H₄),
- 15 -C(CH₃)=N-(2-CF₃-C₆H₄), -C(CH₃)=N-(3-CF₃-C₆H₄),
 -C(CH₃)=N-(4-CF₃-C₆H₄), -C(CH₃)=N-(2-OCH₃-C₆H₄),
 -C(CH₃)=N-(3-OCH₃-C₆H₄), -C(CH₃)=N-(4-OCH₃-C₆H₄),
 -C(CH₃)=N-(4-NO₂-C₆H₄), -C(CH₃)=N-(4-CN-C₆H₄),
 -C(CH₃)=N-(2,4-Cl₂-C₆H₃), -C(CH₃)=N-(2,4-(CH₃)₂-C₆H₃),
- 20 -C(CH₃)=N-CH₂-OCH₃, -C(CH₃)=N-CH₂-OC₂H₅, -C(CH₃)=N-CH₂CH₂-OCH₃,
 -C(CH₃)=N-CH₂CH₂-OC₂H₅, -C(CH₃)=N-OH, -C(CH₃)=N-OCH₃,
 -C(CH₃)=N-OC₂H₅, -C(CH₃)=N-O-n-C₃H₇, -C(CH₃)=N-O-i-C₃H₇,
 -C(CH₃)=N-O-n-C₄H₉, -C(CH₃)=N-O-i-C₄H₉, -C(CH₃)=N-O-S-C₄H₉,
 -C(CH₃)=N-O-tert.-C₄H₉, -C(CH₃)=N-OCH₂-CH=CH₂,
- 25 -C(CH₃)=N-OCH(CH₃)-CH=CH₂, -C(CH₃)=N-OCH₂-C≡CH,
 -C(CH₃)=N-CH(CH₃)-C≡CH, -C(CH₃)=N-OCH₂-CH=C-CH₃,
 -C(CH₃)=N-OCH₂CH₂-Cl, -C(CH₃)=N-OCH₂CH₂-F, -C(CH₃)=N-OCH₂-CF₃,
 -C(CH₃)=N-OCH₂-CH=CHCl, -C(CH₃)=N-OCH₂-C(Cl)=CH₂,
 -C(CH₃)=N-OCH₂-C(Br)=CH₂, -C(CH₃)=N-OCH₂-CH=C(Cl)-CH₃,
- 30 -C(CH₃)=N-O-CO-CH₃, -C(CH₃)=N-O-CO-C₂H₅, -C(CH₃)=N-OCH₂-CN,
 -C(CH₃)=N-OCH₂-CH=CH-CH₂-OCH₃,
 -C(CH₃)=N-OCH₂-CH=CH-CH₂-O-tert.-C₄H₉, -C(CH₃)=N-O-(CH₂)₃-C₆H₅,
 -C(CH₃)=N-O-(CH₂)₄-C₆H₅, -C(CH₃)=N-O-(CH₂)₄-(4-Cl-C₆H₄),
 -C(CH₃)=N-O-(CH₂)₄-(4-CH₃O-C₆H₄),
- 35 -C(CH₃)=N-O-(CH₂)₄-(4-CH₃-C₆H₄), -C(CH₃)=N-O-(CH₂)₄-(4-F-C₆H₄),
 -C(CH₃)=N-OCH₂-CH=CH-C₆H₅, -C(CH₃)=N-OCH₂-CH=CH-(4-F-C₆H₄),
 -C(CH₃)=N-OCH₂-CH=CH-(4-Cl-C₆H₄),
 -C(CH₃)=N-OCH₂-CH=CH-(3-CH₃O-C₆H₄),
 -C(CH₃)=N-O-(CH₂)₂-CH=CH-(4-F-C₆H₄),
- 40 -C(CH₃)=N-O-(CH₂)₂-CH=CH-(4-Cl-C₆H₄),

- $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-\text{OCH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-(4-\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4),$
 $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-\text{OCH}_2-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_5,$
 $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}=\text{CH}-(3,4-\text{Cl}_2-\text{C}_6\text{H}_3),$
 $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{C}\equiv\text{C}-(4-\text{F}-\text{C}_6\text{H}_4), \quad -\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-\text{OCH}_2-\text{OCH}_3,$
5 $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{OCH}_3, \quad -\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-\text{OCH}_2-\text{OC}_2\text{H}_5,$
 $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-\text{OCH}(\text{CH}_3)-\text{OCH}_3, \quad -\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-\text{OCH}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{OCH}_3,$
 $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-\text{OCH}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{O}-n-\text{C}_4\text{H}_9, \quad -\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-\text{NH}_2, \quad -\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-\text{NH}-\text{CH}_3,$
 $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_5, \quad -\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-\text{NH}-n-\text{C}_3\text{H}_7, \quad -\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-\text{NH}-i-\text{C}_3\text{H}_7,$
 $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-\text{NH}-n-\text{C}_4\text{H}_9, \quad -\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-\text{NH}-i-\text{C}_4\text{H}_9, \quad -\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-\text{NH}-s-\text{C}_4\text{H}_9,$
10 $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-\text{NH}-\text{tert.}-\text{C}_4\text{H}_9, \quad -\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-\text{NH}-\text{cyclopropyl}, \quad -\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-\text{NH}-$
 $\text{cyclobutyl}, \quad -\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-\text{NH}-\text{cyclopentyl}, \quad -\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-\text{NH}-\text{cyclohexyl},$
 $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-\text{NH}-\text{cycloheptyl}, \quad -\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-\text{N}(\text{CH}_3)_2, \quad -\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2,$
 $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-\text{N}(n-\text{C}_3\text{H}_7)_2, \quad -\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-\text{N}(i-\text{C}_3\text{H}_7)_2,$
 $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}, \quad -\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH},$
15 $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}, \quad -\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CF}_3,$
 $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}_3, \quad -\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-\text{NH}-\text{CO}-\text{C}_2\text{H}_5, \quad -\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-\text{NH}-\text{CO}-\text{OCH}_3,$
 $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-\text{NH}-\text{CO}-\text{OC}_2\text{H}_5, \quad -\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-\text{tert.}-\text{C}_4\text{H}_9, \quad -\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-$
 $\text{pyrrolidin-1-yl}, \quad -\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-\text{piperidin-1-yl}, \quad -\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-\text{morpholin-}$
 $4\text{-yl}, \quad -\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5, \quad -\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-\text{NH}-(4-\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4),$
20 $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-\text{NH}-(4-\text{NO}_2-\text{C}_6\text{H}_4), \quad -\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-\text{NH}-(4-\text{F}-\text{C}_6\text{H}_4),$
 $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-\text{NH}-(4-\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4), \quad -\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-\text{NH}-(2,4-\text{Cl}_2-\text{C}_6\text{H}_3),$
 $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-\text{NH}-(2,4-(\text{NO}_2)_2-\text{C}_6\text{H}_3), \quad -\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}_2,$
 $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-\text{NH}-\text{CO}-\text{NHCH}_3, \quad -\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-\text{NH}-\text{CO}-\text{NHC}_2\text{H}_5,$
 $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-\text{NH}-\text{CO}-\text{N}(\text{CH}_3)_2, \quad -\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{COOH}, \quad -\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CO}-\text{OCH}_3,$
25 $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CO}-\text{OC}_2\text{H}_5, \quad -\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-n-\text{C}_3\text{H}_7,$
 $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CO}-i-\text{C}_3\text{H}_7, \quad -\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-n-\text{C}_4\text{H}_9,$
 $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-\text{tert.}-\text{C}_4\text{H}_9, \quad -\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-\text{cyclopropyl},$
 $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-\text{cyclobutyl}, \quad -\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-\text{cyclopentyl},$
 $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-\text{cyclohexyl}, \quad -\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-\text{cycloheptyl},$
30 $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOH}, \quad -\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{OCH}_3,$
 $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{OC}_2\text{H}_5, \quad -\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{O}-n-\text{C}_3\text{H}_7,$
 $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-i-\text{C}_3\text{H}_7, \quad -\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{O}-n-\text{C}_4\text{H}_9,$
 $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{O}-\text{tert.}-\text{C}_4\text{H}_9, \quad -\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{O}-\text{cyclopropyl},$
 $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{O}-\text{cyclobutyl}, \quad -\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{O}-\text{cyclopentyl},$
35 $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{O}-\text{cyclohexyl}, \quad -\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{O}-\text{cycloheptyl},$
 $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{COOH}, \quad -\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{CO}-\text{OCH}_3,$
 $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{CO}-\text{OC}_2\text{H}_5, \quad -\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{CO}-\text{O}-n-\text{C}_3\text{H}_7,$
 $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{CO}-i-\text{C}_3\text{H}_7, \quad -\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{CO}-\text{O}-n-\text{C}_4\text{H}_9,$
 $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{CO}-\text{O}-\text{tert.}-\text{C}_4\text{H}_9, \quad -\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{CO}-\text{O}-\text{cyclo-}$
40 $\text{propyl}, \quad -\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{CO}-\text{O}-\text{cyclobutyl}, \quad -\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{CO}-\text{O}-$

cyclopentyl, $-C(CH_3)=C(C_2H_5)-CO-O-$ cyclohexyl,
 $-C(CH_3)=C(C_2H_5)-CO-O-$ cycloheptyl, $-C(CH_3)=CH-COOH$,
 $-C(CH_3)=CH-CO-OCH_3$, $-C(CH_3)=CH-CO-OC_2H_5$,
 $-C(CH_3)=C(Cl)-CO-O-n-C_3H_7$, $-C(CH_3)=C(Cl)-CO-i-C_3H_7$,
5 $-C(CH_3)=C(Cl)-CO-O-n-C_4H_9$, $-C(CH_3)=C(Cl)-CO-O-tert.-C_4H_9$,
 $-C(CH_3)=C(Cl)-CO-O-$ cyclopropyl, $-C(CH_3)=C(Cl)-CO-O-$ cyclobutyl,
 $-C(CH_3)=C(Cl)-CO-O-$ cyclopentyl, $-C(CH_3)=C(Cl)-CO-O-$ cyclohexyl,
 $-C(CH_3)=C(Cl)-CO-O-$ cycloheptyl, $-C(CH_3)=C(Br)-COOH$,
 $-C(CH_3)=C(Br)-CO-OCH_3$, $-C(CH_3)=C(Br)-CO-OC_2H_5$,
10 $-C(CH_3)=C(Br)-CO-O-n-C_3H_7$, $-C(CH_3)=C(Br)-CO-i-C_3H_7$,
 $-C(CH_3)=C(Br)-CO-O-n-C_4H_9$, $-C(CH_3)=C(Br)-CO-O-tert.-C_4H_9$,
 $-C(CH_3)=C(Br)-CO-O-$ cyclopropyl, $-C(CH_3)=C(Br)-CO-O-$ cyclobutyl,
 $-C(CH_3)=C(Br)-CO-O-$ cyclopentyl, $-C(CH_3)=C(Br)-CO-O-$ cyclohexyl,
 $-C(CH_3)=C(Br)-CO-O-$ cycloheptyl, $-C(CH_3)=C(CN)-COOH$,
15 $-C(CH_3)=C(CN)-CO-OCH_3$, $-C(CH_3)=C(CN)-CO-OC_2H_5$,
 $-C(CH_3)=C(CN)-CO-O-n-C_3H_7$, $-C(CH_3)=C(CN)-CO-i-C_3H_7$,
 $-C(CH_3)=C(CN)-CO-O-n-C_4H_9$, $-C(CH_3)=C(CN)-CO-O-tert.-C_4H_9$,
 $-C(CH_3)=C(CN)-CO-O-$ cyclopropyl, $-C(CH_3)=C(CN)-CO-O-$ cyclobutyl,
 $-C(CH_3)=C(CN)-CO-O-$ cyclopentyl, $-C(CH_3)=C(CN)-CO-O-$ cyclohexyl,
20 $-C(CH_3)=C(CN)-CO-O-$ cycloheptyl, $-C(CH_3)=CH-CO-OCH_2-OCH_3$,
 $-C(CH_3)=CH-CO-OCH_2-OC_2H_5$, $-C(CH_3)=CH-CO-OCH_2-O-n-C_3H_7$,
 $-C(CH_3)=CH-CO-O-i-C_3H_7$, $-C(CH_3)=CH-CO-OCH(CH_3)-OCH_3$,
 $-C(CH_3)=CH-CO-OCH(CH_3)-OC_2H_5$, $-C(CH_3)=CH-CO-OCH_2CH_2-OCH_3$,
 $-C(CH_3)=CH-CO-OCH_2CH_2-OC_2H_5$, $-C(CH_3)=C(CH_3)-CO-OCH_2-OCH_3$,
25 $-C(CH_3)=C(CH_3)-CO-OCH_2-OC_2H_5$, $-C(CH_3)=C(CH_3)-CO-OCH_2-O-n-C_3H_7$,
 $-C(CH_3)=C(CH_3)-CO-O-i-C_3H_7$, $-C(CH_3)=C(CH_3)-CO-OCH(CH_3)-OCH_3$,
 $-C(CH_3)=C(CH_3)-CO-OCH(CH_3)-OC_2H_5$, $-C(CH_3)=C(CH_3)-CO-OCH_2CH_2-OCH_3$,
 $-C(CH_3)=C(CH_3)-CO-OCH_2CH_2-OC_2H_5$, $-C(CH_3)=C(C_2H_5)-CO-OCH_2-OCH_3$,
 $-C(CH_3)=C(C_2H_5)-CO-OCH_2-OC_2H_5$, $-C(CH_3)=C(C_2H_5)-CO-OCH_2-O-n-C_3H_7$,
30 $-C(CH_3)=C(C_2H_5)-CO-O-i-C_3H_7$; $-C(CH_3)=C(C_2H_5)-CO-OCH(CH_3)-OCH_3$,
 $-C(CH_3)=C(C_2H_5)-CO-OCH(CH_3)-OC_2H_5$,
 $-C(CH_3)=C(C_2H_5)-CO-OCH_2CH_2-OCH_3$,
 $-C(CH_3)=C(C_2H_5)-CO-OCH_2CH_2-OC_2H_5$, $-C(CH_3)=C(Cl)-CO-OCH_2-OCH_3$,
 $-C(CH_3)=C(Cl)-CO-OCH_2-OC_2H_5$, $-C(CH_3)=C(Cl)-CO-OCH_2-O-n-C_3H_7$,
35 $-C(CH_3)=C(Cl)-CO-O-i-C_3H_7$, $-C(CH_3)=C(Cl)-CO-OCH(CH_3)-OCH_3$,
 $-C(CH_3)=C(Cl)-CO-OCH(CH_3)-OC_2H_5$, $-C(CH_3)=C(Cl)-CO-OCH_2CH_2-OCH_3$,
 $-C(CH_3)=C(Cl)-CO-OCH_2CH_2-OC_2H_5$, $-C(CH_3)=C(Br)-CO-OCH_2-OCH_3$,
 $-C(CH_3)=C(Br)-CO-OCH_2-OC_2H_5$, $-C(CH_3)=C(Br)-CO-OCH_2-O-n-C_3H_7$,
 $-C(CH_3)=C(Br)-CO-O-i-C_3H_7$, $-C(CH_3)=C(Br)-CO-OCH(CH_3)-OCH_3$,
40 $-C(CH_3)=C(Br)-CO-OCH(CH_3)-OC_2H_5$, $-C(CH_3)=C(Br)-CO-OCH_2CH_2-OCH_3$,

- C(CH₃)=C(Br)-CO-OCH₂CH₂-OC₂H₅, -C(CH₃)=C(CN)-CO-OCH₂-OCH₃,
-C(CH₃)=C(CN)-CO-OCH₂-OC₂H₅, -C(CH₃)=C(CN)-CO-OCH₂-O-n-C₃H₇,
-C(CH₃)=C(CN)-CO-O-i-C₃H₇, -C(CH₃)=C(CN)-CO-OCH(CH₃)-OCH₃,
-C(CH₃)=C(CN)-CO-OCH(CH₃)-OC₂H₅, -C(CH₃)=C(CN)-CO-OCH₂CH₂-OCH₃,
5 -C(CH₃)=C(CN)-CO-OCH₂CH₂-OC₂H₅, -C(CH₃)=CH-CO-OCH₂-CF₃,
-C(CH₃)=CH-CO-OCH₂-CCl₃, -C(CH₃)=CH-CO-OCH₂-oxiranyl,
-C(CH₃)=CH-CO-O-(CH₂)₃-Br, -C(CH₃)=CH-CO-OCH₂-CH=CH₂,
-C(CH₃)=CH-CO-OCH₂-C≡CH, -C(CH₃)=CH-CO-OCH₂-CN,
-C(CH₃)=CH-CO-OCH₂CH₂-CN, -C(CH₃)=C(CH₃)-CO-OCH₂-CF₃,
10 -C(CH₃)=C(CH₃)-CO-OCH₂-CCl₃, -C(CH₃)=C(CH₃)-CO-OCH₂-oxiranyl,
-C(CH₃)=C(CH₃)-CO-O-(CH₂)₃-Br, -C(CH₃)=C(CH₃)-CO-OCH₂-CH=CH₂,
-C(CH₃)=C(CH₃)-CO-OCH₂-C≡CH, -C(CH₃)=C(CH₃)-CO-OCH₂-CN,
-C(CH₃)=C(CH₃)-CO-OCH₂CH₂-CN, -C(CH₃)=C(C₂H₅)-CO-OCH₂-CF₃,
-C(CH₃)=C(C₂H₅)-CO-OCH₂-CCl₃, -C(CH₃)=C(C₂H₅)-CO-OCH₂-oxiranyl,
15 -C(CH₃)=C(C₂H₅)-CO-O-(CH₂)₃-Br, -C(CH₃)=C(C₂H₅)-CO-OCH₂-CH=CH₂,
-C(CH₃)=C(C₂H₅)-CO-OCH₂-C≡CH, -C(CH₃)=C(C₂H₅)-CO-OCH₂-CN,
-C(CH₃)=C(C₂H₅)-CO-OCH₂CH₂-CN, -C(CH₃)=C(Cl)-CO-OCH₂-CF₃,
-C(CH₃)=C(Cl)-CO-OCH₂-CCl₃, -C(CH₃)=C(Cl)-CO-OCH₂-oxiranyl,
-C(CH₃)=C(Cl)-CO-O-(CH₂)₃-Br, -C(CH₃)=C(Cl)-CO-OCH₂-CH=CH₂,
20 -C(CH₃)=C(Cl)-CO-OCH₂-C≡CH, -C(CH₃)=C(Cl)-CO-OCH₂-CN,
-C(CH₃)=C(Cl)-CO-OCH₂CH₂-CN, -C(CH₃)=C(Br)-CO-OCH₂-CF₃,
-C(CH₃)=C(Br)-CO-OCH₂-CCl₃, -C(CH₃)=C(Br)-CO-OCH₂-oxiranyl,
-C(CH₃)=C(Br)-CO-O-(CH₂)₃-Br, -C(CH₃)=C(Br)-CO-OCH₂-CH=CH₂,
-C(CH₃)=C(Br)-CO-OCH₂-C≡CH, -C(CH₃)=C(Br)-CO-OCH₂-CN,
25 -C(CH₃)=C(Br)-CO-OCH₂CH₂-CN, -C(CH₃)=C(CN)-CO-OCH₂-CF₃,
-C(CH₃)=C(CN)-CO-OCH₂-CCl₃, -C(CH₃)=C(CN)-CO-OCH₂-oxiranyl,
-C(CH₃)=C(CN)-CO-O-(CH₂)₃-Br, -C(CH₃)=C(CN)-CO-OCH₂-CH=CH₂,
-C(CH₃)=C(CN)-CO-OCH₂-C≡CH, -C(CH₃)=C(CN)-CO-OCH₂-CN,
-C(CH₃)=C(CN)-CO-OCH₂CH₂-CN, -C(CH₃)=CH-CO-CH₃,
30 -C(CH₃)=CH-CO-C₂H₅, -C(CH₃)=CH-CO-n-C₃H₇, -C(CH₃)=CH-CO-i-C₃H₇,
-C(CH₃)=CH-CO-n-C₄H₉, -C(CH₃)=CH-CO-tert.-C₄H₉,
-C(CH₃)=CH-CO-CH₂Cl, -C(CH₃)=CH-CO-CH₂Br, -C(CH₃)=CH-CO-CHCl₂,
-C(CH₃)=CH-CO-CH₂-OCH₃, -C(CH₃)=CH-CO-CH(OCH₃)₂,
-C(CH₃)=CH-CO-CH₂-SCH₃, -C(CH₃)=C(CH₃)-CO-CH₃,
35 -C(CH₃)=C(CH₃)-CO-C₂H₅, -C(CH₃)=C(CH₃)-CO-n-C₃H₇,
-C(CH₃)=C(CH₃)-CO-i-C₃H₇, -C(CH₃)=C(CH₃)-CO-n-C₄H₉,
-C(CH₃)=C(CH₃)-CO-tert.-C₄H₉, -C(CH₃)=C(CH₃)-CO-CH₂Cl,
-C(CH₃)=C(CH₃)-CO-CH₂Br, -C(CH₃)=C(CH₃)-CO-CHCl₂,
-C(CH₃)=C(CH₃)-CO-CH₂-OCH₃, -C(CH₃)=C(CH₃)-CO-CH(OCH₃)₂,
40 -C(CH₃)=C(CH₃)-CO-CH₂-SCH₃, -C(CH₃)=C(C₂H₅)-CO-CH₃,

- C(CH₃)=C(C₂H₅)-CO-C₂H₅, -C(CH₃)=C(C₂H₅)-CO-n-C₃H₇,
 - C(CH₃)=C(C₂H₅)-CO-i-C₃H₇, -C(CH₃)=C(C₂H₅)-CO-n-C₄H₉,
 - C(CH₃)=C(C₂H₅)-CO-tert.-C₄H₉, -C(CH₃)=C(C₂H₅)-CO-CH₂Cl,
 - C(CH₃)=C(C₂H₅)-CO-CH₂Br, -C(CH₃)=C(C₂H₅)-CO-CHCl₂,
 - 5 -C(CH₃)=C(C₂H₅)-CO-CH₂-OCH₃, -C(CH₃)=C(C₂H₅)-CO-CH(OCH₃)₂,
 - C(CH₃)=C(C₂H₅)-CO-CH₂-SCH₃, -C(CH₃)=C(Cl)-CO-CH₃,
 - C(CH₃)=C(Cl)-CO-C₂H₅, -C(CH₃)=C(Cl)-CO-n-C₃H₇,
 - C(CH₃)=C(Cl)-CO-i-C₃H₇, -C(CH₃)=C(Cl)-CO-n-C₄H₉,
 - C(CH₃)=C(Cl)-CO-tert.-C₄H₉, -C(CH₃)=C(Cl)-CO-CH₂Cl,
 - 10 -C(CH₃)=C(Cl)-CO-CHCl₂, -C(CH₃)=C(Cl)-CO-CH₂-OCH₃,
 - C(CH₃)=C(Cl)-CO-CH(OCH₃)₂, -C(CH₃)=C(Cl)-CO-CH₂-SCH₃,
 - C(CH₃)=C(Br)-CO-CH₃, -C(CH₃)=C(Br)-CO-C₂H₅,
 - C(CH₃)=C(Br)-CO-n-C₃H₇, -C(CH₃)=C(Br)-CO-i-C₃H₇,
 - C(CH₃)=C(Br)-CO-n-C₄H₉, -C(CH₃)=C(Br)-CO-tert.-C₄H₉,
 - 15 -C(CH₃)=C(Br)-CO-CH₂Cl, -C(CH₃)=C(Br)-CO-CH₂Br,
 - C(CH₃)=C(Br)-CO-CH₂-OCH₃, -C(CH₃)=C(Br)-CO-CH(OCH₃)₂,
 - C(CH₃)=C(Br)-CO-CH₂-SCH₃, -C(CH₃)=C(CN)-CO-CH₃,
 - C(CH₃)=C(CN)-CO-C₂H₅, -C(CH₃)=C(CN)-CO-n-C₃H₇,
 - C(CH₃)=C(CN)-CO-i-C₃H₇, -C(CH₃)=C(CN)-CO-n-C₄H₉,
 - 20 -C(CH₃)=C(CN)-CO-tert.-C₄H₉, -C(CH₃)=C(CN)-CO-CH₂Cl,
 - C(CH₃)=C(CN)-CO-CH₂Br, -C(CH₃)=C(CN)-CO-CHCl₂,
 - C(CH₃)=C(CN)-CO-CH₂-OCH₃, -C(CH₃)=C(CN)-CO-CH(OCH₃)₂,
 - C(CH₃)=C(CN)-CO-CH₂-SCH₃, -C(CH₃)=CH-CO-C₆H₅,
 - C(CH₃)=CH-CO-(4-Cl-C₆H₄), -C(CH₃)=C(CH₃)-CO-C₆H₅,
 - 25 -C(CH₃)=C(CH₃)-CO-(4-Cl-C₆H₄), -C(CH₃)=C(C₂H₅)-CO-C₆H₅,
 - C(CH₃)=C(C₂H₅)-CO-(4-Cl-C₆H₄), -C(CH₃)=C(Cl)-CO-C₆H₅,
 - C(CH₃)=C(Br)-CO-C₆H₅, -C(CH₃)=C(CN)-CO-C₆H₅, -C(CH₃)=CH-CO-NH₂,
 - C(CH₃)=CH-CO-NHCH₃, -C(CH₃)=CH-CO-N(CH₃)₂,
 - C(CH₃)=CH-CO-NH-C₂H₅, -C(CH₃)=CH-CO-N(C₂H₅)₂,
 - 30 -C(CH₃)=CH-CO-NH-n-C₃H₇, -C(CH₃)=CH-CO-NH-i-C₃H₇,
 - C(CH₃)=CH-CO-NH-tert.-C₄H₉, -C(CH₃)=CH-CO-NH-cyclopropyl,
 - C(CH₃)=CH-CO-NH-cyclobutyl, -C(CH₃)=CH-CO-NH-cyclopentyl,
 - C(CH₃)=CH-CO-NH-cyclohexyl, -C(CH₃)=CH-CO-NH-cycloheptyl,
 - C(CH₃)=CH-CO-NH-cyclooctyl, -C(CH₃)=CH-CO-pyrrolidin-1-yl,
 - 35 -C(CH₃)=CH-CO-piperidin-1-yl, -C(CH₃)=CH-CO-morpholin-4-yl,
 - C(CH₃)=CH-CO-NH-CH₂CH=CH₂, -C(CH₃)=CH-CO-NH-CH₂C≡CH,
 - C(CH₃)=CH-CO-N(CH₃)-CH₂C≡CH, -C(CH₃)=CH-CO-NH-(CH₂)₂Cl,
 - C(CH₃)=CH-CO-NH-C₆H₅, -C(CH₃)=C(CH₃)-CO-NH₂,
 - C(CH₃)=C(CH₃)-CO-NHCH₃, -C(CH₃)=C(CH₃)-CO-N(CH₃)₂,
 - 40 -C(CH₃)=C(CH₃)-CO-NH-C₂H₅, -C(CH₃)=C(CH₃)-CO-N(C₂H₅)₂,

- C(CH₃)=C(CH₃)-CO-NH-n-C₃H₇, -C(CH₃)=C(CH₃)-CO-NH-i-C₃H₇,
-C(CH₃)=C(CH₃)-CO-NH-tert.-C₄H₉, -C(CH₃)=C(CH₃)-CO-NH-
cyclopropyl, -C(CH₃)=C(CH₃)-CO-NH-cyclobutyl,
-C(CH₃)=C(CH₃)-CO-NH-cyclopentyl, -C(CH₃)=C(CH₃)-CO-NH-
5 cyclohexyl, -C(CH₃)=C(CH₃)-CO-NH-cycloheptyl,
-C(CH₃)=C(CH₃)-CO-NH-cyclooctyl, -C(CH₃)=C(CH₃)-CO-
pyrrolidin-1-yl, -C(CH₃)=C(CH₃)-CO-piperidin-1-yl,
-C(CH₃)=C(CH₃)-CO-morpholin-4-yl,
-C(CH₃)=C(CH₃)-CO-NH-CH₂CH=C(CH₃)₂, -C(CH₃)=C(CH₃)-CO-NH-CH₂C≡CH,
10 -C(CH₃)=C(CH₃)-CO-N(CH₃)-CH₂C≡CH, -C(CH₃)=C(CH₃)-CO-NH-(CH₂)₂Cl,
-C(CH₃)=C(CH₃)-CO-NH-C₆H₅, -C(CH₃)=C(C₂H₅)-CO-NH₂,
-C(CH₃)=C(C₂H₅)-CO-NHCH₃, -C(CH₃)=C(C₂H₅)-CO-N(CH₃)₂,
-C(CH₃)=C(C₂H₅)-CO-NH-C₂H₅, -C(CH₃)=C(C₂H₅)-CO-N(C₂H₅)₂,
-C(CH₃)=C(C₂H₅)-CO-NH-n-C₃H₇, -C(CH₃)=C(C₂H₅)-CO-NH-i-C₃H₇,
15 -C(CH₃)=C(C₂H₅)-CO-NH-tert.-C₄H₉, -C(CH₃)=C(C₂H₅)-CO-NH-
cyclopropyl, -C(CH₃)=C(C₂H₅)-CO-NH-cyclobutyl,
-C(CH₃)=C(C₂H₅)-CO-NH-cyclopentyl, -C(CH₃)=C(C₂H₅)-CO-NH-cyclo-
hexyl, -C(CH₃)=C(C₂H₅)-CO-NH-cycloheptyl, -C(CH₃)=C(C₂H₅)-CO-NH-
cyclooctyl, -C(CH₃)=C(C₂H₅)-CO-pyrrolidin-1-yl,
20 -C(CH₃)=C(C₂H₅)-CO-piperidin-1-yl, -C(CH₃)=C(C₂H₅)-CO-
morpholin-4-yl, -C(CH₃)=C(C₂H₅)-CO-NH-CH₂CH=C(C₂H₅)₂,
-C(CH₃)=C(C₂H₅)-CO-NH-CH₂C≡CH, -C(CH₃)=C(C₂H₅)-CO-N(CH₃)-CH₂C≡CH,
-C(CH₃)=C(C₂H₅)-CO-NH-(CH₂)₂Cl, -C(CH₃)=C(C₂H₅)-CO-NH-C₆H₅,
-C(CH₃)=C(Cl)-CO-NH₂, -C(CH₃)=C(Cl)-CO-NHCH₃,
25 -C(CH₃)=C(Cl)-CO-N(CH₃)₂, -C(CH₃)=C(Cl)-CO-NH-C₂H₅,
-C(CH₃)=C(Cl)-CO-N(C₂H₅)₂, -C(CH₃)=C(Cl)-CO-NH-n-C₃H₇,
-C(CH₃)=C(Cl)-CO-NH-i-C₃H₇, -C(CH₃)=C(Cl)-CO-NH-tert.-C₄H₉,
-C(CH₃)=C(Cl)-CO-NH-cyclopropyl, -C(CH₃)=C(Cl)-CO-NH-cyclobutyl,
-C(CH₃)=C(Cl)-CO-NH-cyclopentyl, -C(CH₃)=C(Cl)-CO-NH-cyclohexyl,
30 -C(CH₃)=C(Cl)-CO-NH-cycloheptyl, -C(CH₃)=C(Cl)-CO-NH-cyclooctyl,
-C(CH₃)=C(Cl)-CO-pyrrolidin-1-yl, -C(CH₃)=C(Cl)-CO-piperidin-1-
yl, -C(CH₃)=C(Cl)-CO-morpholin-4-yl,
-C(CH₃)=C(Cl)-CO-NH-CH₂CH=C(Cl)₂, -C(CH₃)=C(Cl)-CO-NH-CH₂C≡CH,
-C(CH₃)=C(Cl)-CO-N(CH₃)-CH₂C≡CH, -C(CH₃)=C(Cl)-CO-NH-(CH₂)₂Cl,
35 -C(CH₃)=C(Cl)-CO-NH-C₆H₅, -C(CH₃)=C(Br)-CO-NH₂,
-C(CH₃)=C(Br)-CO-NHCH₃, -C(CH₃)=C(Br)-CO-N(CH₃)₂,
-C(CH₃)=C(Br)-CO-NH-C₂H₅, -C(CH₃)=C(Br)-CO-N(C₂H₅)₂,
-C(CH₃)=C(Br)-CO-NH-n-C₃H₇, -C(CH₃)=C(Br)-CO-NH-i-C₃H₇,
-C(CH₃)=C(Br)-CO-NH-tert.-C₄H₉, -C(CH₃)=C(Br)-CO-NH-cyclopropyl,
40 -C(CH₃)=C(Br)-CO-NH-cyclobutyl, -C(CH₃)=C(Br)-CO-NH-cyclopentyl,

- C(CH₃)=C(Br)-CO-NH-cyclohexyl, -C(CH₃)=C(Br)-CO-NH-cycloheptyl,
-C(CH₃)=C(Br)-CO-NH-cyclooctyl, -C(CH₃)=C(Br)-CO-pyrrolidin-1-yl,
-C(CH₃)=C(Br)-CO-piperidin-1-yl, -C(CH₃)=C(Br)-CO-morpholin-4-yl,
-C(CH₃)=C(Br)-CO-NH-CH₂CH=C(Br)₂, -C(CH₃)=C(Br)-CO-NH-CH₂C≡CH,
5 -C(CH₃)=C(Br)-CO-N(CH₃)-CH₂C≡CH, -C(CH₃)=C(Br)-CO-NH-(CH₂)₂Cl,
-C(CH₃)=C(Br)-CO-NH-C₆H₅, -C(CH₃)=C(CN)-CO-NH₂,
-C(CH₃)=C(CN)-CO-NHCH₃, -C(CH₃)=C(CN)-CO-N(CH₃)₂,
-C(CH₃)=C(CN)-CO-NH-C₂H₅, -C(CH₃)=C(CN)-CO-N(C₂H₅)₂,
-C(CH₃)=C(CN)-CO-NH-n-C₃H₇, -C(CH₃)=C(CN)-CO-NH-i-C₃H₇,
10 -C(CH₃)=C(CN)-CO-NH-tert.-C₄H₉, -C(CH₃)=C(CN)-CO-NH-cyclopropyl,
-C(CH₃)=C(CN)-CO-NH-cyclobutyl, -C(CH₃)=C(CN)-CO-NH-cyclopentyl,
-C(CH₃)=C(CN)-CO-NH-cyclohexyl, -C(CH₃)=C(CN)-CO-NH-cycloheptyl,
-C(CH₃)=C(CN)-CO-NH-cyclooctyl, -C(CH₃)=C(CN)-CO-pyrrolidin-1-yl,
-C(CH₃)=C(CN)-CO-piperidin-1-yl, -C(CH₃)=C(CN)-CO-morpholin-4-yl,
15 -C(CH₃)=C(CN)-CO-NH-CH₂CH=C(CN)₂, -C(CH₃)=C(CN)-CO-NH-CH₂C≡CH,
-C(CH₃)=C(CN)-CO-N(CH₃)-CH₂C≡CH, -C(CH₃)=C(CN)-CO-NH-(CH₂)₂Cl,
-C(CH₃)=C(CN)-CO-NH-C₆H₅, -C(CH₃)=CH-CO-SCH₃,
-C(CH₃)=CH-CO-SC₂H₅, -C(CH₃)=CH-CO-S-n-C₃H₇,
-C(CH₃)=CH-CO-S-i-C₃H₇, -C(CH₃)=CH-CO-S-n-C₄H₉,
20 -C(CH₃)=CH-CO-S-tert.-C₄H₉, -C(CH₃)=C(CH₃)-CO-SCH₃,
-C(CH₃)=C(CH₃)-CO-SC₂H₅, -C(CH₃)=C(CH₃)-CO-S-n-C₃H₇,
-C(CH₃)=C(CH₃)-CO-S-i-C₃H₇, -C(CH₃)=C(CH₃)-CO-S-n-C₄H₉,
-C(CH₃)=C(CH₃)-CO-S-tert.-C₄H₉, -C(CH₃)=C(C₂H₅)-CO-SCH₃,
-C(CH₃)=C(C₂H₅)-CO-SC₂H₅, -C(CH₃)=C(C₂H₅)-CO-S-n-C₃H₇,
25 -C(CH₃)=C(C₂H₅)-CO-S-i-C₃H₇, -C(CH₃)=C(C₂H₅)-CO-S-n-C₄H₉,
-C(CH₃)=C(C₂H₅)-CO-S-tert.-C₄H₉, -C(CH₃)=C(Cl)-CO-SCH₃,
-C(CH₃)=C(Cl)-CO-SC₂H₅, -C(CH₃)=C(Cl)-CO-S-n-C₃H₇,
-C(CH₃)=C(Cl)-CO-S-i-C₃H₇, -C(CH₃)=C(Cl)-CO-S-n-C₄H₉,
-C(CH₃)=C(Cl)-CO-S-tert.-C₄H₉, -C(CH₃)=C(Br)-CO-SCH₃,
30 -C(CH₃)=C(Br)-CO-SC₂H₅, -C(CH₃)=C(Br)-CO-S-n-C₃H₇,
-C(CH₃)=C(Br)-CO-S-i-C₃H₇, -C(CH₃)=C(Br)-CO-S-n-C₄H₉,
-C(CH₃)=C(Br)-CO-S-tert.-C₄H₉, -C(CH₃)=C(CN)-CO-SCH₃,
-C(CH₃)=C(CN)-CO-SC₂H₅, -C(CH₃)=C(CN)-CO-S-n-C₃H₇,
-C(CH₃)=C(CN)-CO-S-i-C₃H₇, -C(CH₃)=C(CN)-CO-S-n-C₄H₉,
35 -C(CH₃)=C(CN)-CO-S-tert.-C₄H₉, -C(CH₃)=C(COCH₃)-CO-OCH₃,
-C(CH₃)=C(COC₂H₅)-CO-OCH₃, -C(CH₃)=C(CO-n-C₃H₇)-CO-OCH₃,
-C(CH₃)=C(COCH₃)-CO-OC₂H₅, -C(CH₃)=C(COC₂H₅)-CO-OC₂H₅,
-C(CH₃)=C(CO-n-C₃H₇)-CO-OC₂H₅, -C(CH₃)=C(COCH₃)-CO-O-n-C₃H₇,
-C(CH₃)=C(COC₂H₅)-CO-O-n-C₃H₇, -C(CH₃)=C(CO-n-C₃H₇)-CO-O-n-C₃H₇,
40 -C(CH₃)=C(CF₃)-CO-OCH₃, -C(CH₃)=C(CF₃)-CO-OC₂H₅,

- $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CF}_3)-\text{CO}-\text{O}-n-\text{C}_3\text{H}_7$, $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CF}_3)-\text{CO}-\text{O}-i-\text{C}_3\text{H}_7$,
 $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CF}_3)-\text{CO}-\text{O}-n-\text{C}_4\text{H}_9$, $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CF}_3)-\text{CO}-\text{O}-\text{tert.}-\text{C}_4\text{H}_9$,
 $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{COOCH}_3)_2$, $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$,
5 $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{COOCH}_3)-\text{CO}-\text{OC}_2\text{H}_5$, $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{COO}-n-\text{C}_3\text{H}_7)-\text{CO}-\text{OCH}_3$,
 $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{COO}-n-\text{C}_3\text{H}_7)-\text{CO}-\text{OC}_2\text{H}_5$, $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{COO}-n-\text{C}_3\text{H}_7)_2$,
 $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$, $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{OCH}_3$,
 $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{OC}_2\text{H}_5$, $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}=\text{C}(\text{COOCH}_3)_2$,
 $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})-\text{CO}-\text{OCH}_3$, $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})-\text{CO}-\text{OC}_2\text{H}_5$,
10 $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})-\text{CO}-\text{OCH}_3$,
 $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})-\text{CO}-\text{OC}_2\text{H}_5$,
 $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{OCH}_3$,
 $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{C}(\text{Cl})-\text{CO}-\text{OCH}_3$, $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{C}(\text{Br})-\text{CO}-\text{OCH}_3$,
 $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{OC}_2\text{H}_5$,
15 $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{C}(\text{Cl})-\text{CO}-\text{OC}_2\text{H}_5$,
 $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{C}(\text{Br})-\text{CO}-\text{OC}_2\text{H}_5$, $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})-\text{CO}-\text{NH}_2$,
 $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_3$, $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$,
 $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-(\text{CH}_2)_2-\text{CO}-\text{OCH}_3$, $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-(\text{CH}_2)_2-\text{CO}-\text{OC}_2\text{H}_5$,
 $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COOCH}_3)_2$, $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$,
20 $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CN})-\text{CO}-\text{OCH}_3$, $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CN})-\text{CO}-\text{OC}_2\text{H}_5$,
 $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{OCH}_3$, $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{OC}_2\text{H}_5$,
 $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-(\text{CH}_2)_2-\text{CO}-\text{NH}_2$, $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-(\text{CH}_2)_2-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_3$,
 $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$, $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{OCH}_3$,
 $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{OC}_2\text{H}_5$, $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{COOCH}_3)-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{OCH}_3$,
25 $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{COOCH}_3)-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{OC}_2\text{H}_5$, $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}_2$,
 $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_3$, $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$.

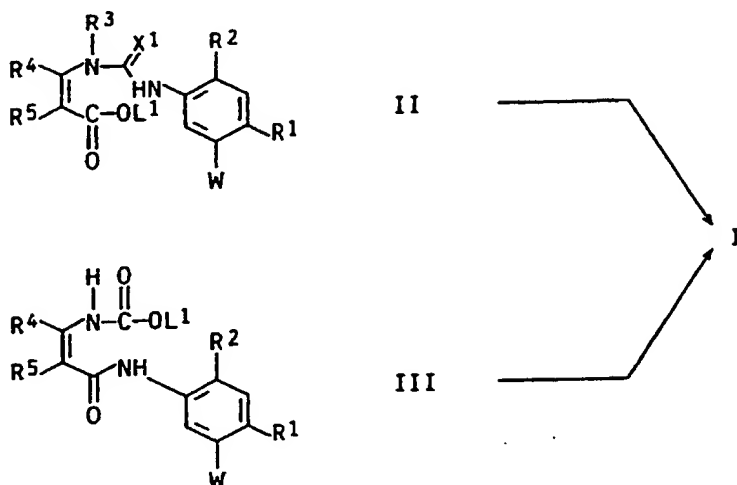
- 30 Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen I, wobei X¹ und X² Sauerstoff, R¹ Halogen, R² Wasserstoff oder Fluor, R³ C₁-C₆-Alkyl, partiell oder vollständig halogeniertes C₁-C₂-Alkyl, R⁴ C₁-C₆-Alkyl, partiell oder vollständig halogeniertes C₁-C₂-Alkyl; R⁵ Wasserstoff oder R⁴ und R⁵ zusammen eine Tetramethylenkette bedeuten.

35

Die substituierten 3-Phenylurazole sind auf verschiedene Weise erhältlich, und zwar vorzugsweise nach einem der folgenden Verfahren:

40

- a) Cyclisierung eines Enamin-esters der Formel II oder eines Enamin-carboxylats der Formel III



- 5 L1 bedeutet niedermolekulares Alkyl, vorzugsweise C₁-C₄-Alkyl, oder Phenyl.

In der Regel arbeitet man in einem inerten Lösungs- oder Verdünnungsmittel, vorzugsweise in Gegenwart einer Base.

- 10 Als Lösungs- oder Verdünnungsmittel eignen sich inerte aprotische organische Lösungsmittel, beispielsweise aliphatische oder cyclische Ether wie 1,2-Dimethoxyäthan, Tetrahydrofuran und Dioxan, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol und Xylole, sowie inerte polare organische Lösungsmittel wie Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid, oder auch Wasser, wobei die
- 15 polaren Lösungsmittel gegebenenfalls auch als Mischung mit einem unpolaren Kohlenwasserstoff wie n-Hexan verwendet werden können.

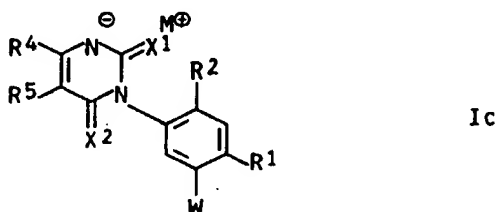
- 20 Als Basen kommen vorzugsweise Alkalimetallalkoholate, insbesondere Natriumalkoholate wie Natriummethanolat und Natriumethanolat, Alkalimetallhydroxide, insbesondere Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid, Alkalimetallcarbonate, insbesondere Natriumcarbonat und Kaliumcarbonat, sowie Alkalimetallhydride, insbesondere Natriumhydrid, in Betracht.

- 25 Bei der Verwendung von Natriumhydrid ist das Lösungsmittel besonders bevorzugt ein aliphatischer oder cyclischer Ether wie Tetrahydrofuran sowie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid.

Die Menge an Base liegt vorzugsweise zwischen der 0,5- und 2-molaren Menge, bezogen auf die Menge an II oder III.

- 5 Im allgemeinen empfiehlt sich eine Reaktionstemperatur zwischen (-78)°C und der Siedetemperatur des Reaktionsgemisches, insbesondere zwischen (-60) und 60°C.

- 10 Produkte I, in denen R³ Wasserstoff bedeutet, liegen nach der Cyclisierung je nach der Natur der verwendeten Base in Form des entsprechenden Metallsalzes der allgemeinen Formel Ic



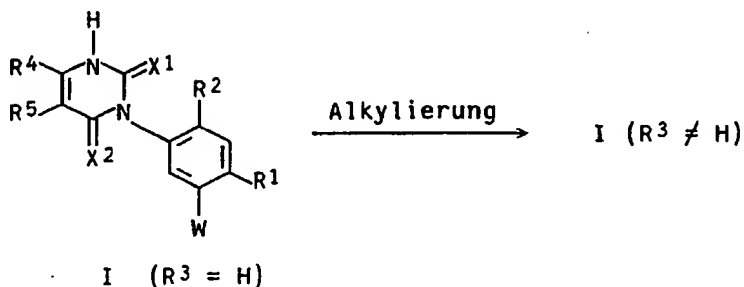
(M⁺ = ein Äquivalent eines Metallions, insbesondere ein Alkalimetallion wie Natrium)

- 15 vor, beispielsweise im Falle der vorstehend genannten bevorzugten Alkalimetall enthaltenden Basen in Form des entsprechenden Alkalimetallsalzes. Das Salz kann in an sich bekannter Weise isoliert und gereinigt werden, beispielsweise durch Umkristallisation.

20

Produkte I, in denen R³ Wasserstoff bedeutet, erhält man durch Ansäuern des nach der Cyclisierung erhaltenen Reaktionsgemisches, z.B. mit Salzsäure.

- 25 b) Alkylierung oder Acylierung eines substituierten 3-Phenylurazils I, wobei R³ Wasserstoff bedeutet



Die Alkylierung erfolgt normalerweise mit dem Halogenid, vorzugsweise dem Chlorid oder Bromid, oder dem Sulfat eines Alkans, Alkens, Alkins, Cycloalkans, Cyanoalkans, Halogenalkans, Phenylalkans oder Alkoxyalkans.

5

Als Acylierungsmittel kommen z.B. Ameisensäure-, Alkancarbon- säure- oder Alkoxycarbonsäurehalogenide in Betracht, wobei jeweils die Chloride und Bromide bevorzugt sind.

- 10 Die Alkylierung erfolgt zweckmäßigerweise in Gegenwart eines inerten organischen Lösungsmittels und einer Base, beispielsweise in einem protischen Lösungsmittel wie niederen Alkoholen, vorzugsweise Ethanol, gegebenenfalls im Gemisch mit Wasser, oder in einem aprotischen Lösungsmittels wie aliphatische oder
15 cyclische Ether, vorzugsweise 1,2-Dimethoxyethan, Tetrahydrofuran und Dioxan, aliphatischen Ketonen, vorzugsweise Aceton, Amiden, vorzugsweise Dimethylformamid, oder Sulfoxiden, vorzugsweise Dimethylsulfoxid.

- 20 Als Base eignen sich beispielsweise Alkoholate wie Natrium-methanolat, Natriumethanolat und Kalium-tert.-butanolat, Hydroxide wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid und Calciumhydroxid, Carbonate wie Natrium- und Kaliumcarbonat, und Alkalimetallhydroxide wie Natriumhydrid.

25

- In einer besonders bevorzugten Ausführungsform alkyliert man das als Salz vorliegende Produkt der Cyclisierung (Methode a) ohne vorherige Isolierung aus der Reaktionsmischung, wobei in diesem Fall noch aus der Cyclisierung der Verbindung II oder III
30 stammende, überschüssige Base, beispielsweise Natriumhydrid, ein Natriumalkoholat oder Natriumcarbonat, vorhanden sein kann. Diese Base wirkt jedoch nicht störend; gewünschtenfalls kann auch noch eine weitere Menge des Verdünnungsmittel, das auch zur Cyclisierung der Verbindung II oder III verwendet wurde, zugesetzt
35 werden.

- Die Acylierung mit einem Halogenid kann auf analoge Weise erfolgen, wobei in diesem Fall besonders bevorzugt in einem aprotischen Lösungsmittel und in Gegenwart von Natriumhydrid als
40 Base gearbeitet wird.

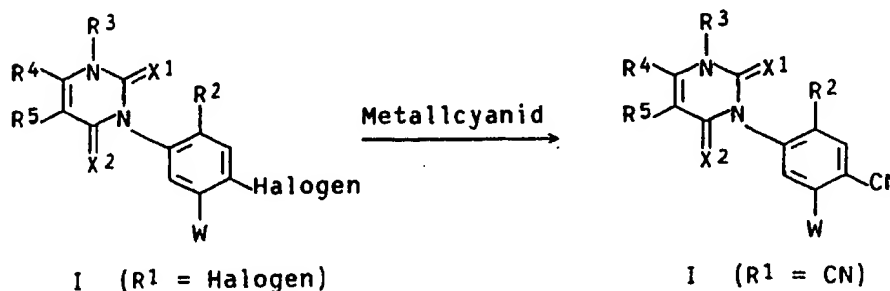
Die Reaktionstemperatur liegt im allgemeinen zwischen 0°C und ca. 100°C, vorzugsweise zwischen 0 und 40°C.

5 Sofern nicht unmittelbar durch die als Methode a) beschriebene Cyclisierung unter basischen Bedingungen herstellbar, können die Salze derjenigen Verbindungen I, in denen R³ Wasserstoff bedeutet, auch in an sich bekannter Weise aus den Produkten der vor-
 10 liegenden Methode d) erhalten werden. Zu diesem Zweck versetzt man beispielsweise die wässrige Lösung einer anorganischen oder organischen Base mit dem substituierten 3-Phenylurazil I, bei dem R³ für Wasserstoff steht. Die Salzbildung erfolgt normalerweise bereits bei 20-25°C mit ausreichender Geschwindigkeit.

15 Besonders vorteilhaft ist es, das Natriumsalz durch Auflösen des 3-Phenyluracils I (R³ = Wasserstoff), in wässriger Natriumhydroxidlösung bei 20-25°C herzustellen, wobei äquivalente Mengen an 3-Phenylurazil und Natriumhydroxid eingesetzt werden. Das Salz des 3-Phenylurazils kann dann z.B. durch Fällern mit einem geeigneten inerten Lösungsmittel oder durch Abdampfen des Lösungsmittels isoliert werden.
 20

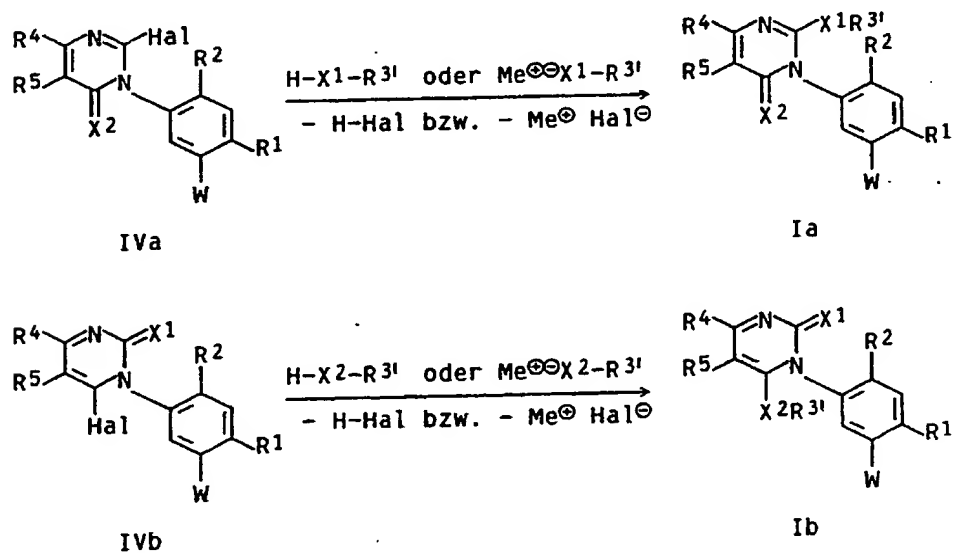
Salze der 3-Phenylurazole, deren Metallion kein Alkalimetallion ist, können üblicherweise durch Umsalzen des entsprechenden Alkalimetallsalzes in wässriger Lösung hergestellt werden. Auf
 25 diese Weise lassen sich im allgemeinen 3-Phenyluracil-Metallsalze herstellen, die in Wasser unlöslich sind.

30 c) Substitution eines Halogenatoms am Phenylteil der substituierten 3-Phenylurazole I (R¹ = Halogen) durch die Cyano-
 gruppe



Hal bedeutet Halogen, vorzugsweise Chlor oder Brom.

- Die Umsetzung erfolgt vorteilhaft in Gegenwart eines aprotischen, polaren Lösungsmittels, beispielsweise eines Alkylnitrils wie Acetonitril, Propionitril und Butyronitril, eines Alkylharnstoffes wie N,N,N',N'-Tetramethylharnstoff, eines Dialkylamids wie Dimethylformamid, eines Dialkylsulfoxids wie Dimethylsulfoxid oder in N-Methyl-2-pyrrolidon, 1,2-Dimethyl-imidazolidin-2-on, 1,2-Dimethyl-3,4,5,6-tetrahydro-2(1H)-pyrimidinon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid.
- 10 Normalerweise führt man die Reaktion unter Verwendung eines Metallcyanides, insbesondere eines Übergangsmetallcyanides wie Kupfer(I)cyanid, bei erhöhten Temperaturen, vorzugsweise zwischen 150 und 250°C, durch.
- 15 Zweckmäßig werden die Edukte in stöchiometrischen Mengen eingesetzt, jedoch kann auch ein Überschuß an Metallcyanid, etwa bis zur 4-fachen molaren Menge (bezogen auf die Menge an Edukt I mit R¹ = Halogen), vorteilhaft sein.
- 20 d) Überführung eines Pyrimidonderivat der Formel IVa oder IVb in einen Enolether Ia oder Ib



- Hal bedeutet Chlor oder Brom;
 Me[⊕] bedeutet ein Äquivalent eines Metallions, insbesondere eines Übergangsmetallions, eines Alkalimetallions wie Natrium und Kalium, oder eines Erdalkalimetallions wie Kalzium und Magnesium. Besonders bevorzugt ist Natrium.
- 25

Die Umsetzung der Pyrimidinderivate IVa oder IVb mit Alkanolen, Alkenolen, Alkinolen (R^3 '-OH) oder Alkanthiolen, Alkenthiohen, Alkinthiolen (R^3 '-SH) erfolgt vorteilhaft in Gegenwart einer organischen Base, wobei Pyridin besonders bevorzugt ist.

5

Die Menge an Base ist nicht kritisch; normalerweise ist die 0,5- bis 2-fache molare Menge, bezogen auf die Menge an IVa oder IVb, ausreichend.

- 10 Die Umsetzungen von IVa mit $H-X^1-R^3$ ' und von IVb mit $H-X^2-R^3$ ' kann entweder ohne Lösungsmittel in einem Überschuß an R^3 '-OH bzw. R^3 '-SH oder in einem geeigneten inerten organischen Lösungsmittel, z.B. in einem Aromaten wie Toluol und Xylol, in einem Ether wie Diethylether, Tetrahydrofuran und 1,2-Dimethoxyethan, oder in einem halogenierten Kohlenwasserstoff wie Dichlormethan und Chlorbenzol, vorgenommen werden.

15

Bei Einsatz der Verbindung R^3 '-OH arbeitet man vorzugsweise ohne Lösungsmittel, und zwar unter Verwendung der 1- bis ca.

- 20 150-fachen Menge an R^3 '-OH, bezogen auf die Menge an Pyrimidonderivat IVa oder IVb.

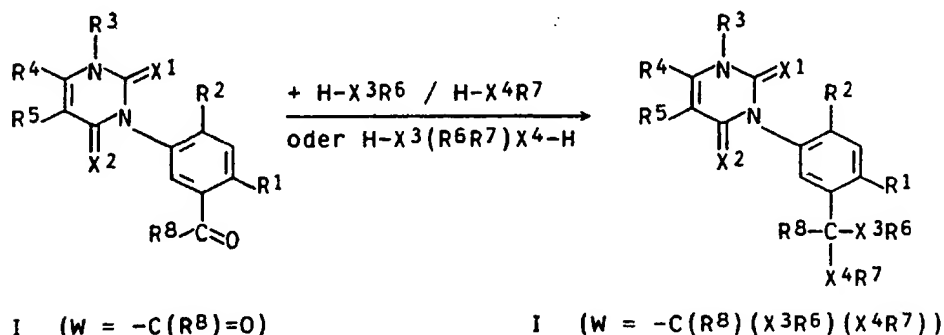
Bei der Reaktionsführung mit einem Salz der Formel $M^{\oplus} \ominus O-R^3$ ' oder $M^{\oplus} \ominus S-R^3$ ' empfehlen sich äquimolare Mengen an Pyrimidonderivat und Salz, jedoch kann auch ein Überschuß an Salz, bis etwa 20 mol-% (bezogen auf die Menge an Pyrimidonderivat), vorteilhaft sein.

25

Normalerweise ist eine Reaktionstemperatur zwischen 0 und 50°C, bevorzugt zwischen 10 und 30°C, ausreichend.

30

- e) Acetalisierung einer Verbindung I, wobei W eine Gruppe $-C(=O)-R^8$ bedeutet



Die Acetalisierung erfolgt allgemein in einem inerten aprotischen organischen Lösungsmittel, beispielsweise in einem aliphatischen oder cyclischen Ether wie Diethylether, 1,2-Dimethoxyethan, Tetrahydrofuran und Dioxan, in einem aromatischen Kohlenwasserstoff wie Benzol, Toluol, o-, m-, p-Xylol und Mesitylen, oder in einem chlorierten Kohlenwasserstoff wie Methylenchlorid, Chloroform und Chlorbenzol, sofern sie nicht ohne Lösungsmittel in einem Überschuß an $H-X^3R^6$, $H-X^4R^7$ oder $H-X^3(R^6R^7)X^4-H$ durchgeführt wird.

10

Entstehendes Reaktionswasser kann wie üblich aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden, z.B. mittels Wasserabscheidung.

15

Vorzugsweise führt man die Acetalisierung in Gegenwart einer organischen Säure wie p-Toluolsulfonsäure und/oder einer Lewis-säure wie Zinntetrachlorid, Zinn-II-chlorid, Eisen-III-chlorid, Tellurtetrachlorid und Bortrifluoroetherat oder eines geeigneten Katalysators wie Montmorillonit-K 10 durch, wobei die Menge an Säure normalerweise zwischen 0,5 und 100 mol-%, bezogen auf die Menge an zu acetalisierendem Edukt, liegt.

20

Die Mengenverhältnisse sind nicht kritisch. Für eine vollständige Umsetzung werden alle Reaktionspartner in etwa stöchiometrischem Verhältnis eingesetzt, bevorzugt verwendet man jedoch einen Überschuß an $H-X^3R^6$ und $H-X^4R^7$ bzw. $H-X^3(R^6R^7)X^4-H$.

25

Verwendet man die Edukte $H-X^3R^6$ und $H-X^4R^7$ bzw. $H-X^3(R^6R^7)X^4-H$ gleichzeitig als Verdünnungsmittel, so liegen sie in einem größeren Überschuß vor.

30

Im allgemeinen arbeitet man bei einer Temperatur zwischen (-78) und 180°C, vorzugsweise zwischen (-40) und 150°C.

35

Werden Produktgemische erhalten, z.B. wenn R^6 und R^7 keinen gemeinsamen Rest bilden und X^3R^6 und X^4R^7 nicht gleich sind, so können diese gewünschtenfalls nach an sich bekannten Methoden wie Kristallisation und Chromatographie gereinigt und getrennt werden.

40

Insbesondere Verbindungen der Formel I, wobei W für eine Gruppe $-C(R^8)(X^3R^6)(X^4R^7)$ steht, in der R^6 und R^7 keinen gemeinsamen

Rest bilden und X^3R^6 und X^4R^7 nicht gleich sind, können auch nach anderen literaturbekannten Methoden dargestellt werden (vgl. z.B. Tetrahedron Lett. 32, 467-470 (1991) sowie die dort zitierte Literatur).

5

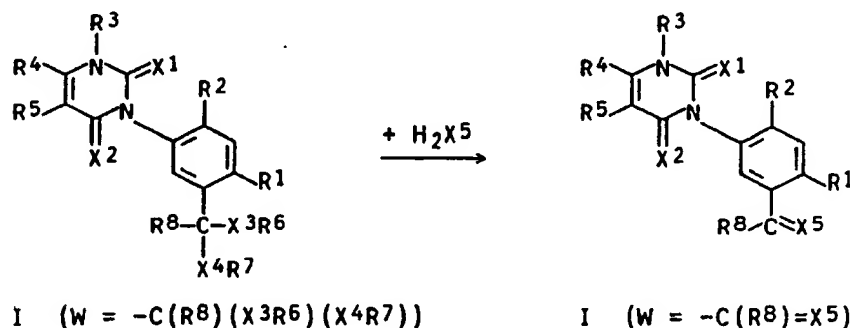
In einigen Fällen kann es auch vorteilhaft sein, die Acetalisierung über den Umweg einer Acetalisierung zum Dialkylacetal, vorzugsweise Dimethylacetal, und anschließende Umacetalisierung in Gegenwart eines geeigneten Katalysators durchzuführen. Die für die Umacetalisierung verwendeten Lösungsmittel, Katalysatoren und sonstigen Reaktionsbedingungen entsprechen den bereits oben für die Acetalisierung aufgeführten.

10

Eine weiter erfindungsgemäße Variante ist die Umsetzung einer Verbindung I ($W=CHO$) mit einem reaktiven Derivat $R^2C(X^3R^6)(X^4R^7)$ unter Umacetalisierungsbedingungen (Bedingungen s.o.). Als reaktive Derivate eignen sich z.B. Acetale und Orthoester.

15

20 f) Acetalspaltung einer Verbindung I, wobei W eine Gruppe $-C(R^8)(X^3R^6)(X^4R^7)$ bedeutet



Die Acetalspaltung kann ohne Säurezusatz, in Gegenwart einer Säure, z.B. einer Mineralsäure wie Salzsäure und Schwefelsäure, einer organischen Carbonsäure wie Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure und Trifluoressigsäure, in Gegenwart eines sauren Ionenaustauschers, wie Amberlite® (Warenzeichen der Fa. "Aldrich") IR120 oder IRC84, oder in Gegenwart eines Übergangsmetallsalzes wie Quecksilber-(II)-oxid, Kupfer-(I)-oxid und Eisen-(III)-chlorid, durchgeführt werden.

25

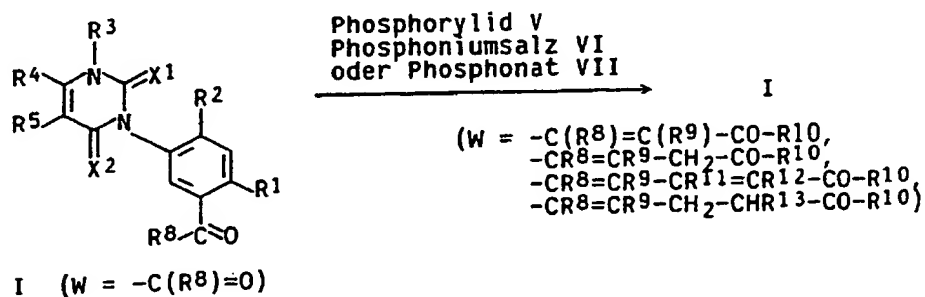
30

Als Lösungs- oder Verdünnungsmittel eignen sich beispielsweise Aromaten wie Benzol, Toluol und o-, m-, p-Xylol, aliphatische

- oder cyclische Ether wie 1,2-Dimethoxyethan, Diethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, Alkohole wie Methanol, Ethanol und Isopropanol, polare organische Lösungsmittel wie Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid und Acetonitril, Ketone wie Aceton und Butanon, oder auch Wasser.

- Vorzugsweise arbeitet man ohne Lösungsmittel in einem Überschuß der zur Acetalspaltung verwendeten Säure, wobei Ameisensäure besonders bevorzugt ist.
- Für eine vollständige Umsetzung werden die Edukte I, wobei W eine Gruppe $-C(R8)(X3R6)(X4R7)$ bedeutet, und H_2X5 in mindestens stöchiometrischen Verhältnis eingesetzt, jedoch ist auch ein Überschuß an H_2X5 , bis etwa 200 mol-%, möglich.
- Die Menge an Säure, Ionenaustauscher oder Übergangsmetallsalz ist nicht kritisch. Im allgemeinen ist eine Menge bis etwa 300 mol-%, bezogen auf die Menge an H_2X5 , ausreichend.
- In der Regel liegt die Reaktionstemperatur zwischen (-78) und $180^{\circ}C$, vorzugsweise zwischen $0^{\circ}C$ und der Siedetemperatur des jeweiligen Verdünnungsmittels.
- Weitere zur Herstellung der substituierten 3-Phenylurazile I brauchbare Methoden können Houben-Weyl, Handbuch der Org. Chemie, 4. Auflage, Bd E3, S. 362ff entnommen werden.

g) Olefinierung von Verbindungen I ($W = -C(R8)=O$)



- Die Reaktion kann mit den folgenden Phosphoryliden Va bis Vd, Phosphoniumsalze VIA bis VID und Phosphonate VIIa bis VIId durchgeführt werden:

- Phosphorylide V:
- $$\begin{array}{ll} R_3P=C(R^9)-CO-R^{10} & Va, \\ R_3P=C(R^9)-CH_2-CO-R^{10} & Vb, \\ R_3P=C(R^9)-C(R^{11})=C(R^{12})-CO-R^{10} & Vc, \\ R_3P=C(R^9)-CH_2-CH(R^{13})-CO-R^{10} & Vd; \end{array}$$
- 5
- Phosphoniumsalze VI:
- $$\begin{array}{ll} R_3P^{\oplus}-CH(R^9)-CO-R^{10} & Hal^{\ominus} \text{ VIa,} \\ R_3P^{\oplus}-CH(R^9)-CH_2-CO-R^{10} & Hal^{\ominus} \text{ VIb,} \\ R_3P^{\oplus}-CH(R^9)-CR^{11}=CR^{12}-CO-R^{10} & Hal^{\ominus} \text{ VIc,} \\ R_3P^{\oplus}-CH(R^9)-CH_2-CH(R^{13})-CO-R^{10} & Hal^{\ominus} \text{ VId;} \end{array}$$
- 10
- Phosphonate VII:
- $$\begin{array}{ll} (RO)_2PO-CH(R^9)-CO-R^{10} & VIIa, \\ (RO)_2PO-CH(R^9)-CH_2-CO-R^{10} & VIIb, \\ (RO)_2PO-CH(R^9)-CR^{11}=CR^{12}-CO-R^{10} & VIIc, \\ (RO)_2PO-CH(R^9)-CH_2-CH(R^{13})-CO-R^{10} & VIId. \end{array}$$
- 15
- Wenig geeignet sind diejenigen Phosphorylide Vb und Vd, Phosphoniumsalze Vlb und Vld sowie Phosphonate VIIb und VIId, bei denen R^{10} Wasserstoff, Alkyl oder Cycloalkyl bedeutet.
- 20
- Die Reste R am Phosphor können gleich oder verschieden sein und stehen beispielsweise für verzweigte oder unverzweigte C_1 - C_8 -Alkylgruppen, C_5 - oder C_6 -Cycloalkylgruppen und insbesondere für Phenyl, das weitere (für die Umsetzung inerte Substituenten, beispielsweise C_1 - C_4 -Alkyl wie Methyl, Ethyl und tert. Butyl,
- 25
- C_1 - C_4 -Alkoxy wie Methoxy oder Halogen wie Fluor, Chlor und Brom) tragen kann. Bevorzugt sind unsubstituierte Phenylreste, da der für die Herstellung der Phosphorylide V und Phosphoniumsalze VI verwendete Ausgangsstoff Triphenylphosphin besonders kostengünstig ist und zudem das bei den Umsetzungen das sehr reaktions-
- 30
- träge und gut abtrennbare, feste Triphenylphosphinoxid entsteht.
- Zur Herstellung der Phosphonate VII eignen sich beispielsweise die in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Band E2, 1982, S. 345ff. beschriebenen Methoden.
- 35
- Als Lösungsmittel kommen inerte organische Lösungsmittel, z.B. Aromaten wie Toluol und o-, m-, p-Xylol, Ether wie 1,2-Dimethoxyethan, Diethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, polare organische Lösungsmittel wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid,
- 40
- oder Alkohole wie Methanol, Ethanol und Isopropanol, in Betracht.

Bei der Olefinierung von I, wobei $W - C(R^8) = O$ bedeutet, mit einem Phosphoniumsalz VI oder einem Phosphonat VII arbeitet man in Gegenwart einer Base, wobei Alkalimetallalkyle wie n-Butyllithium, Alkalimetallhydride und -alkoholate wie Natriumhydrid, Natriumethanolat und Kalium-tert.-butanolat, sowie Alkalimetall- und Erdalkalimetallhydroxide wie Calciumhydroxid, besonders gut geeignet sind.

Für eine vollständige Umsetzung werden alle Reaktionspartner in etwa stöchiometrischem Verhältnis eingesetzt, bevorzugt verwendet man jedoch einen Überschuß an Base bis etwa 10 mol-%.

Im allgemeinen liegt die Reaktionstemperatur zwischen (-40) und 150°C.

15

Die Verbindungen der Formel V, VI und VII sind bekannt oder lassen sich in auf bekannte Weise darstellen (vgl. z.B. Houben-Weyl, Methoden d. Org. Chemie, Bd E1, S. 636ff, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1982, Chem. Ber. 95, 3993 (1962) oder Houben-Weyl, Methoden d. Org. Chemie Bd. E2, S. 345 ff, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1982).

20

Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung von 3-Phenylurazilen I, wobei $W - CR^8 = CR^9 - CO - R^{10}$ bedeutet und R^{10} Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Haloalkyl, Cycloalkyl, Phenyl oder Alkoxyalkyl bedeuten, besteht in der an sich bekannte Aldolkondensation. Hierfür geeignete Bedingungen sind z.B. Nielsen, Org.React. 16, 1ff. (1968) zu entnehmen.

25

Als weitere Methode zur Synthese von Verbindungen der Formel I, wobei $W - C(R^8) = C(R^9) - CO - R^{10}$, $-CH(R^8) = CH(R^9) - CO - R^{10}$, $-CR^8 = CR^{11} - CH_2 - CO - R^{12}$, $-CR^8 = CR^{11} - CR^{13} = CR^{14} - CO - R^{10}$ oder $-CR^8 = CR^{11} - CH_2 - CHR^{15} - CO - R^{12}$ wobei R^9 oder R^{11} Wasserstoff, Cyano, Alkoxy-carbonyl oder Alkyl-carbonyl bedeuten, kommen sowohl die Knoevenagel-Kondensation als auch die Perkin-Kondensation in Betracht. Geeignete Bedingungen sind z. B. aus Org. React. 1967, 15, 204ff (Knoevenagel) bzw. Johnson, Org. React. 1942, 1, 210ff (Perkin) ersichtlich.

35

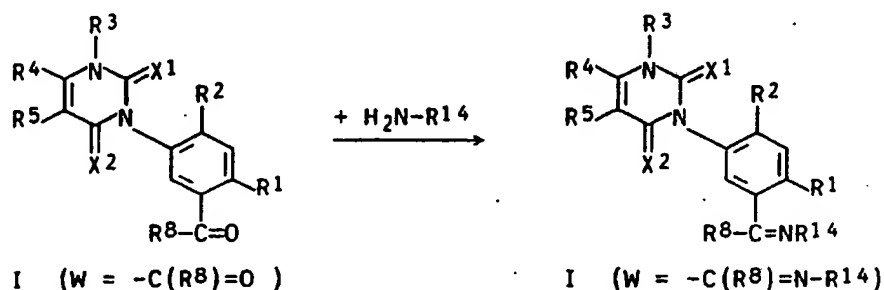
Verbindungen in denen $R^{10} - NR^{18}R^{19}$ oder $-SR^{17}$ bedeuten, lassen sich z.B. in an sich bekannter Weise dadurch herstellen, daß man

40

- Verbindungen, in denen R¹⁰ für Hydroxyl steht, in die entsprechenden Säurehalogenide (R¹⁰ bedeutet Halogen) überführt und die Verfahrensprodukte anschließend mit einem entsprechenden Amin H-NR¹⁸R¹⁹ oder Thiol H-SR¹⁷ oder mit einem reaktiven Derivat dieser Verbindungen umgesetzt.

h) Umsetzung von Verbindungen I (W = -C(R⁸)=O) mit Aminen, Hydroxylaminen oder Hydrazinen

10



- Die Umsetzung erfolgt normalerweise in einem inerten organischen Lösungs- oder Verdünnungsmittel, z.B. in einem Aromaten wie Toluol und Xylol, in einem chlorierten Kohlenwasserstoff wie Dichlormethan, Chloroform und Chlorbenzol, in einem Ether wie Diethylether, 1,2-Dimethoxyether und Tetrahydrofuran, in einem Alkohol wie Methanol und Ethanol, oder in einem Gemisch der genannten Lösungsmittel.

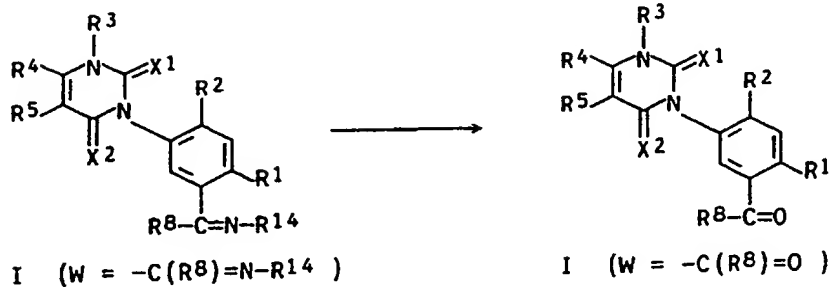
- Liegen die Amine H₂N-R¹⁴ als Salze, z.B. als Hydrochloride oder Oxalate vor, so ist zu ihrer Freisetzung die Zugabe einer Base wie vorzugsweise Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Triethylamin und Pyridin, empfehlenswert.

- Das entstehende Reaktionswasser kann gegebenenfalls destillativ oder mit Hilfe eines Wasserabscheiders aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden.

Üblicherweise liegt die Reaktionstemperatur zwischen (-30) und 150°C, bevorzugt zwischen 0 und 130°C.

30

i) Spaltung von Verbindungen I, wobei $W = -C(R8)=N-R14$ bedeutet



Die Spaltung erfolgt lösungsmittelfrei oder in einem inerten Lösungsmittel mit Wasser oder einem reaktionsfähigen Derivat des Wassers.

Die Umsetzung kann hydrolytisch oder unter oxidativen Bedingungen durchgeführt werden, wobei sich eine Reaktionstemperatur zwischen (-78) und 180°C, vorzugsweise zwischen 0°C und dem Siedepunkt des Verdünnungsmittels empfiehlt.

Als Lösungs- oder Verdünnungsmittel kommen z.B. Aromaten wie Benzol, Toluol und o-, m-, p-Xylol, chlorierte Kohlenwasserstoffe wie Dichlormethan, Chloroform und Chlorbenzol, Ether wie Dialkyl-ether, 1,2-Dimethoxyethan, Tetrahydrofuran und Dioxan, Alkohole wie Methanol und Ethanol, Ketone wie Aceton, Ester organischer Säuren wie Essigsäureethylester oder Wasser sowie Gemische der genannten Lösungsmittel, in Betracht.

Zweckmäßigerweise arbeitet man in Gegenwart einer Mineralsäure wie Salzsäure, Bromwasserstoffsäure und Schwefelsäure, einer Carbonsäure wie Essigsäure und Trifluoressigsäure oder einer Sulfonsäure wie p-Toluolsulfonsäure.

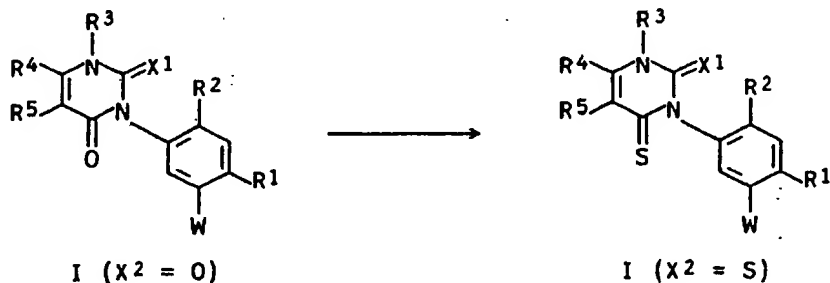
Um das bei der Hydrolyse anfallende H_2N-R14 abzufangen bzw. aus dem Gleichgewicht zu entfernen, kann es vorteilhaft sein, in Gegenwart einer anderen Carbonylverbindung, wie z.B. Aceton, Formaldehyd, Glyoxalsäure oder Phenylglyoxylsäure, bevorzugt Formaldehyd, zu arbeiten, die eine stabilere Verbindung mit H_2N-R14 eingeht als $I(W=CHO)$.

Bei der Arbeitsweise unter oxidativen Bedingungen eignen sich insbesondere Oxidationsmittel wie Bleitetraacetat, Natriumhypochlorid und Wasserstoffperoxid.

Gewünschtenfalls kann die Reaktionsführung zusätzlich in Gegenwart eines Katalysators wie Kupfer-(II)-sulfat, Titan-tetrachlorid und Bortrifluorätherat erfolgen.

- 5 Die Mengen an Säure, Oxidationsmittel und Katalysator können in weiten Bereichen variiert werden. Normalerweise liegen sowohl Säure- als auch Katalysatormenge zwischen 5 und 200 mol-%, und die Menge an Oxidationsmittel zwischen 25 und 400 mol-%, bezogen auf die Menge der zu oxidierenden Verbindung, sie können aber
10 auch in erheblich größerem Überschuß verwendet werden.

- k) Umsetzung eines substituierten 3-Phenylurazils I, wobei X^2 Sauerstoff bedeutet, mit einem Schwefelungsreagenz



- 15 Die Umsetzung erfolgt in der Regel in einem inerten Lösungsmittel, beispielsweise in einem aromatischen Kohlenwasserstoff wie Toluol und o-, m-, p-Xylol, in einem Ether wie Diethylether, 1,2-Dimethoxyethan und Tetrahydrofuran, oder in einem organischen Amin wie Pyridin.

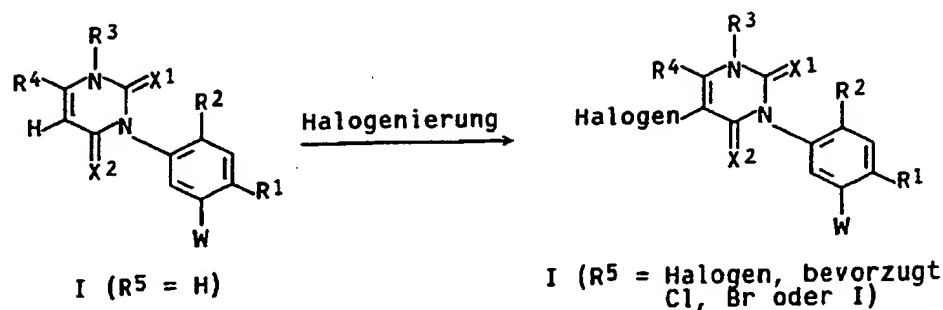
20

Als Schwefelungsreagenz eignen sich besonders gut Phosphor(V)-sulfid und 2,4-Bis(4-methoxyphenyl)-1,3,2,4-dithiadiphosphetan-2,4-dithion ("Lawessons Reagenz").

- 25 Die Menge an Schwefelungsreagenz ist nicht kritisch; normalerweise verwendet man die 1- bis 5-fache molare Menge, bezogen auf das zu schwefelnde 3-Phenylurazil.

- 30 Normalerweise liegt die Reaktionstemperatur zwischen 20 und 200°C, vorzugsweise zwischen 40°C und dem Siedepunkt des Lösungsmittels.

- 1) Halogenierung eines substituierten 3-Phenylurazils I, wobei R⁵ Wasserstoff bedeutet



- 5 Die Halogenierung erfolgt in der Regel in einem inerten organischen Lösungs- oder Verdünnungsmittel. Für die Chlorierung und Bromierung kommen beispielsweise aliphatische Carbonsäure wie Essigsäure, oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, in Betracht. Für die Jodierung sind niedrig siedende aliphatischen Carbonsäuren wie Essigsäure besonders bevorzugt.

- 15 Für die Chlorierung und Bromierung eignen sich insbesondere elementares Chlor bzw. Brom sowie Sulfurylchlorid bzw. Sulfurylbromid, wobei sich eine Reaktionstemperatur zwischen 0 und 60°C, vorzugsweise zwischen 10 und 30°C, empfiehlt.

- 20 Gewünschtenfalls kann die Chlorierung und Bromierung in Gegenwart eines säurebindenden Mittels erfolgen, wobei Natriumacetat und tertiäre Amine wie Triethylamin, Dimethylanilin und Pyridin besonders bevorzugt sind.

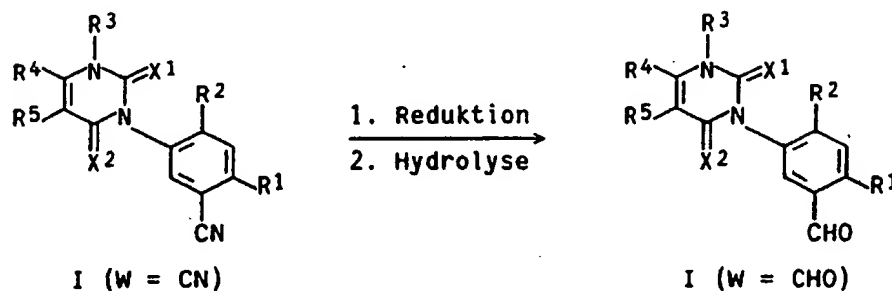
- 25 Als Jodierungsmittel ist elementares Jod besonders bevorzugt, wobei in diesem Fall die Reaktionstemperatur zwischen ca. 0 und 110°C, vorzugsweise zwischen 10 und 30°C, liegt.

Besonders vorteilhaft führt man die Jodierung in Gegenwart einer Mineralsäure wie rauchende Salpetersäure durch.

- 30 Die Menge an Halogenierungsmittel ist nicht kritisch; normalerweise verwendet man äquimolare Mengen an Halogenierungsmittel oder einen Überschuß bis etwa 200 mol-%, bezogen auf das zu halogenierende Edukt.

Überschüssiges Jod kann beispielsweise nach der Reaktion mittels gesättigter wäßriger Natriumhydrogensulfitlösung entfernt werden.

- 5 m) Reduktion eines substituierten 3-Phenylurazils I, wobei W die Cyanogruppe bedeutet



- Die Umsetzung erfolgt zweckmäßig in einem inerten organischen Lösungsmittel, z.B. einem Aromaten wie Toluol und o-, m-, p-Xylol, einem aliphatischen oder cyclischen Ether wie Diethylether, tert.-Butylmethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, einem chlorierten Kohlenwasserstoff wie Methylenchlorid, Chloroform und Chlorbenzol, oder in einer organischen Carbonsäure wie Ameisensäure.

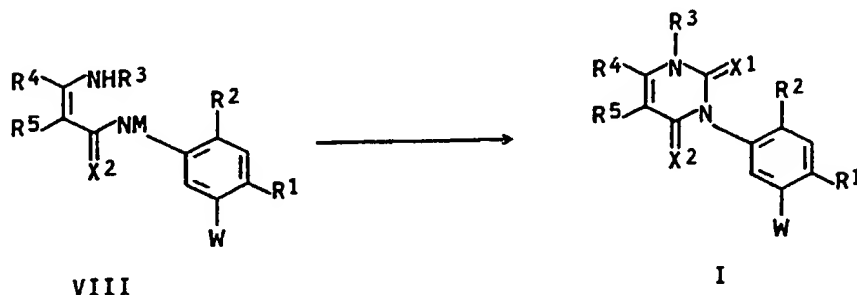
- Als Reduktionsmittel eignen sich beispielsweise Wasserstoff oder Metallsalze wie Zinn-(II)-chlorid, Metallhydride wie Diisobutylaluminiumhydrid, Diisopropylaluminiumhydrid, Lithium-trisethoxyaluminiumhydrid und Lithium-bisethoxyaluminiumhydrid oder Triethylsilan. Bevorzugt ist die Verwendung von Diisobutylaluminiumhydrid, Ameisensäure oder Wasserstoff.

- Gewünschtenfalls kann die Reduktion in Gegenwart eines Katalysators, wie Triethyloxoniumtetrafluoroborat oder Raney-Nickel durchgeführt werden.

Arbeitet man ohne Verdünnungsmittel in Ameisensäure als Reduktionsmittel, so kann diese auch in einem größeren Überschuß vorliegen.

Die vorteilhafteste Reaktionstemperatur ist abhängig v m jeweili-
gen Reduktionsmittel, liegt aber im allgemeinen zwischen (-78)
und 150°C.

- 5 n) Phosgenierung oder Thiophosgenierung eines Enaminamid der
Formel VIII

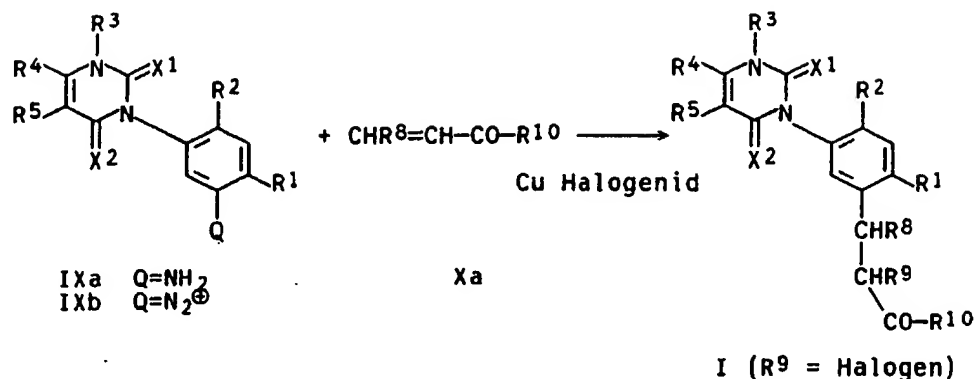


- Das Verfahren kann in einem inerten organischen Lösungsmittel mit
Hilfe eines geeigneten Phosgenierungs- oder Thiophosgenierungs-
mittel, wie z.B. Phosgen, Thiophosgen, Chlorameisensäuretrichlor-
methylester oder 1,1'-Carbonyldiimidazol gegebenenfalls in
Gegenwart einer Base, wie z.B. einer organischen Stickstoffbase,
z.B. Triethylamin, Pyridin oder 2,6-Lutidin, bei Temperaturen
zwischen -20 und 130°C, bevorzugt zwischen 0° und der Rückfluß-
temperatur des verwendeten Lösungsmittels, durchgeführt werden.

- Als Lösungs- oder Verdünnungsmittel kommen insbesondere
aprotische, organische Lösungsmittel, beispielsweise Aromaten
wie Toluol und o-, m-, p-Xylol, halogenierte Kohlenwasserstoffe
wie Methylenechlorid, Chloroform, 1,2-Dichlorethan und Chlor-
benzol, aliphatische oder cyclische Ether wie 1,2-Dimethoxyethan,
Tetrahydrofuran und Dioxan, oder Ester wie Essigsäureethylester,
aber auch, insbesondere für den Fall X1 = Schwefel, Wasser, sowie
Gemische dieser Lösungsmittel in Frage.

- Die Menge des Phosgenierungs- bzw. Thiophosgenierungsmittels ist
nicht kritisch und liegt normalerweise zwischen 0,9 und
1,3-facher molarer Menge (bezogen auf VIII), kann aber auch in
einigen Fällen deutlich höher liegen (200-500 mol%).

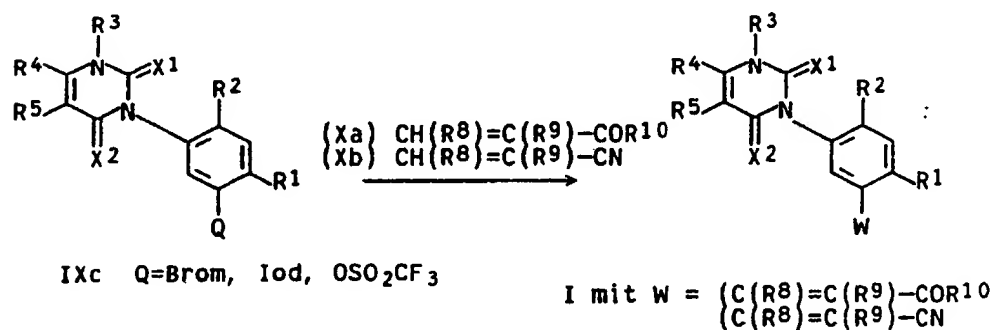
o) Meerwein-Alkylierung eines Diazoniumsalzes IXb



Die Reaktionsbedingungen der Meerweinreaktion sind dem Fachmann bekannt (vgl. z.B. M.P. Doyle et al., J. Org. Chem. 1977, 42, 2431; G. Theodoridis et al. J. Heterocyclic Chem. 1991, 28, 849; C.S. Rondestvedt Jr., Org. React. 1976, 24, 225 und dort zit. Literatur) und können in Analogie zu den in der Literatur beschriebenen auf die erfindungsgemäßen Verbindungen I übertragen werden.

10

p) Metallkatalysierte Olefinkupplung mit einem Phenylhalogenid der Formel IXc



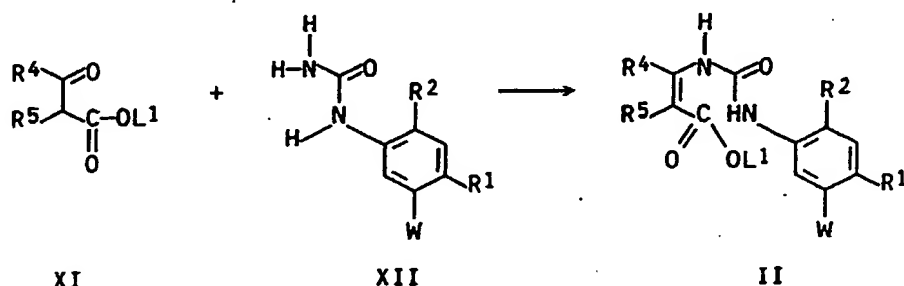
Die Bedingungen dieser Heck- oder Heck-ähnlichen Reaktion sind dem Fachmann bekannt und lassen sich analog zu den in der Literatur beschriebenen (vgl. z.B. Comprehensive Organic Chemistry) auf die erfindungsgemäßen Verbindungen I übertragen.

15

Die als Ausgangsstoffe benötigten Enamin-Ester der Formel II sind neu, es sei denn, W bedeutet eine Gruppe $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{OR}^{14}$ mit R^{14} C_1 - C_6 -Alkyl oder C_3 - C_6 -Alkenyl, wenn R^4 die Trifluormethylgruppe und R^5 Wasserstoff sind (vgl. US 4,979,982). Sie können ebenfalls als Herbizide eingesetzt werden.

Die Enamin-Ester II können nach an sich bekannten Methoden hergestellt werden, z.B. nach einem der folgenden Verfahren:

q)



10 Vorzugsweise arbeitet man im wesentlichen wasserfrei in einem inerten Lösungs- oder Verdünnungsmittel, besonders bevorzugt in Gegenwart eines sauren oder basischen Katalysators.

15 Als Lösungs- oder Verdünnungsmittel kommen insbesondere mit Wasser azeotrop mischbare organische Lösungsmittel, beispielsweise Aromaten wie Benzol, Toluol und o-, m-, p-Xylol, halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Chlorbenzol, aliphatische und cyclische Ether wie 1,2-Dimethoxyethan, Tetrahydrofuran und Dioxan, oder
20 Cyclohexan, aber auch Alkohole wie Methanol und Ethanol, in Betracht.

Als saure Katalysatoren eignen sich bevorzugt starke Mineralsäuren wie Schwefelsäure und Salzsäure, Phosphor enthaltende
25 Säuren wie Orthophosphorsäure und Polyphosphorsäure, organische Säuren wie p-Toluolsulfonsäure sowie saure Kationenaustauscher wie "Amberlyst 15" (Fluka).

Als basische Katalysatoren eignen sich z.B. Metallhydride wie
30 Natriumhydrid sowie besonders bevorzugt Metallalkoholate wie Natriummethanolat und Ethanolat.

Zweckmäßig setzt man den β -Ketoester XI und den Phenylharnstoff XII in stöchiometrischem Verhältnis ein oder man arbeitet mit einem geringen Überschuß der einen der anderen Komponente bis etwa 10 mol-%.

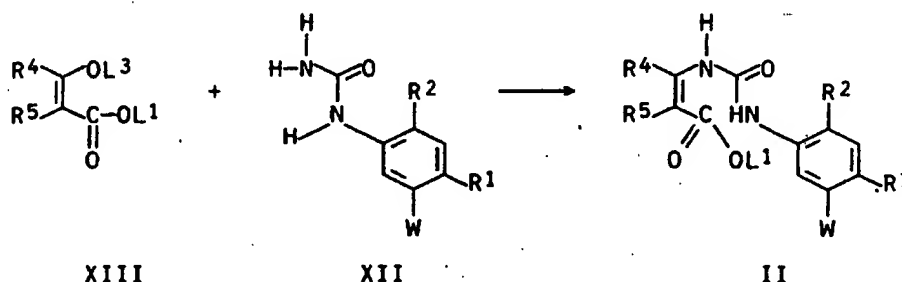
5

Normalerweise ist eine Katalysatormenge zwischen 0,5 und 100 mol-%, bezogen auf die Menge eines Edukts, ausreichend.

10

Im allgemeinen erfolgt die Reaktionsführung bei einer Temperatur zwischen 60 und 120°C, zur raschen Entfernung von entstehendem Wasser vorzugsweise bei der Siedetemperatur des Reaktionsgemisches.

r)



L³ bedeutet C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl.

15

Diese Umsetzung kann beispielsweise in einem inerten, mit Wasser mischbaren, organischen Lösungsmittel, beispielsweise einem aliphatischen oder cyclischen Ether wie Diethylether, 1,2-Dimethoxyethan, Tetrahydrofuran und Dioxan, oder einem niederen Alkohol, insbesondere Ethanol, durchgeführt werden, wobei die Reaktionstemperatur normalerweise zwischen 50 und 150°C, vorzugsweise bei der Siedetemperatur des Reaktionsgemisches, liegt.

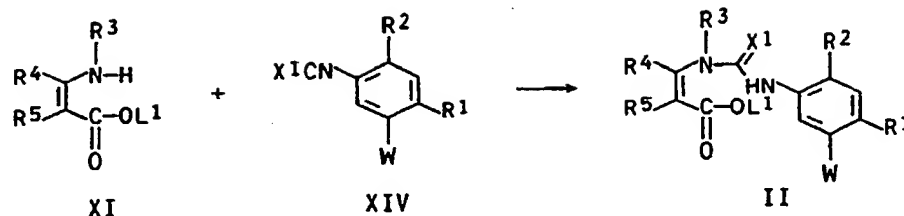
20

Die Reaktion kann jedoch auch in einem aromatischen Verdünnungsmittel wie Benzol, Toluol und o-, m-, p-Xylol durchgeführt werden, wobei in diesem Fall der Zusatz entweder eines sauren Katalysators wie Salzsäure und p-Toluolsulfonsäure oder einer Base, z.B. eines Alkalimetallalkoholates wie Natriummethanolat und Natriumethanolat, empfehlenswert ist. Auch bei dieser Verfahrensvariante liegt die Reaktionstemperatur normalerweise zwischen 50 und 150°C, bevorzugt jedoch zwischen 60 und 80°C.

25

30

s)



Die Umsetzung erfolgt zweckmäßig in Gegenwart eines im wesentlichen wasserfreien, aprotischen, organischen Lösungs- oder Verdünnungsmittel, beispielsweise eines aliphatischen oder cyclischen Ethers wie Diethylether, 1,2-Dimethoxyethan, Tetrahydrofuran und Dioxan, eines aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffs wie n-Hexan, Benzol, Toluol und o-, m-, p-Xylol, eines halogenierten, aliphatischen Kohlenwasserstoffs wie Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, 1,2-Dichlorethan und Chlorbenzol, eines aprotischen, polaren Lösungsmittel wie Dimethylformamid, Hexamethylphosphorsäuretriamid und Dimethylsulfoxid, oder eines Gemisches aus den genannten Solventien.

Gewünschtenfalls kann auch in Gegenwart einer Metallhydridbase wie Natrium- und Kaliumhydrid, eines Alkalimetall- oder Erdalkalimetallalkoholates wie Natriummethanolat, Natriumethanolat und Kalium-tert.-butanolat, oder einer organischen tertiären Base wie Triethylamin und Pyridin gearbeitet werden, wobei die organische Base gleichzeitig als Lösungsmittel dienen kann.

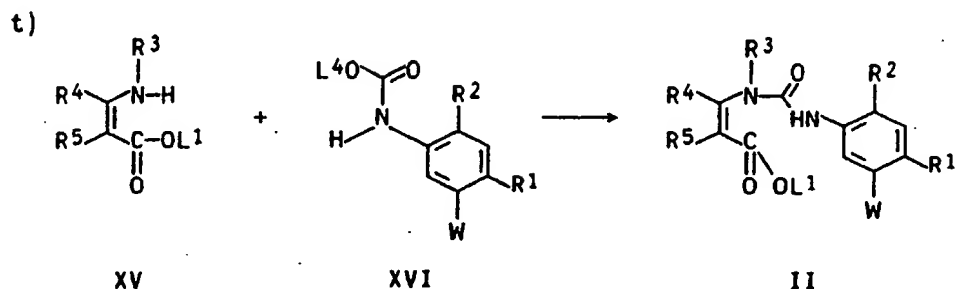
Zweckmäßig setzt man die Edukte in stöchiometrischem Verhältnis ein oder man arbeitet mit einem geringen Überschuß der einen oder anderen Komponente bis etwa 20 mol-%. Arbeitet man ohne Lösungsmittel in Gegenwart einer organischen Base, so liegt diese in einem größeren Überschuß vor.

Die Reaktionstemperatur liegt vorzugsweise im Bereich zwischen (-80) und 50°C, besonders bevorzugt zwischen (-60) und 30°C.

In einer besonders bevorzugten Variante dieses Verfahrens wird das erhaltene II mit überschüssiger Base direkt (d.h. in situ) gemäß Verfahrensvariante a) in die entsprechende Verbindung I überführt.

Etwaige Nebenprodukte (z.B. C-Alkylierungsprodukte bei Verbindungen, in denen R⁵ für Wasserstoff steht), lassen sich mit üblichen Trennmethoden wie Kristallisation und Chromatographie entfernen.

5



L¹ und L⁴ bedeuten C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl.

- 10 Diese Reaktion erfolgt zweckmäßig in einem aprotischen, polaren Lösungs- oder Verdünnungsmittel wie Dimethylformamid, 2-Butanon, Dimethylsulfoxid und Acetonitril, und zwar vorteilhaft in Gegenwart einer Base, beispielsweise eines Alkalimetall- oder Erdalkalimetallalkoholats, insbesondere eines Natriumalkanolates wie Natriummethanolat, eines Alkalimetall- oder Erdalkalimetallcarbonates, insbesondere Natriumcarbonat, oder eines Alkalimetallhydrids wie Lithium- und Natriumhydrid.
- 15

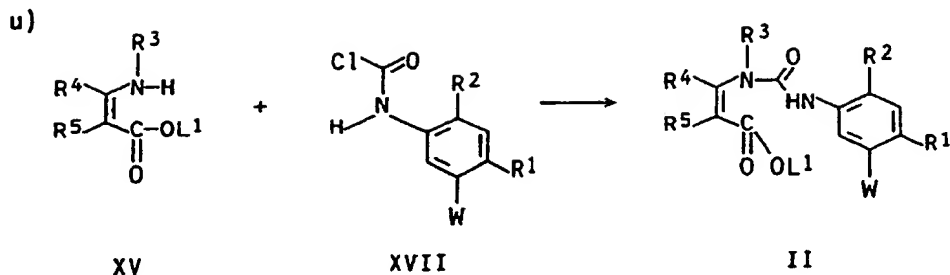
Normalerweise ist die 1- bis 2-fache molare Menge an Base, bezogen auf die Menge eines Edukts, ausreichend.

20

Die Reaktionstemperatur liegt im allgemeinen zwischen 80 und 180°C, vorzugsweise bei der Siedetemperatur des Reaktionsgemisches.

- 25 Bezüglich der Mengenverhältnisse der Edukte gelten die Angaben für Methode q).

- In einer besonders bevorzugten Ausführungsform verwendet man ein Natriumalkoholat als Base und destilliert den im Laufe der Reaktion entstehenden Alkohol kontinuierlich ab. Die auf diese Weise hergestellten Enamin-Ester der Formel II können ohne Isolierung aus der Reaktionsmischung gemäß Verfahrensvariante a) zu einem Salz der substituierten 3-Phenylurazile I cyclisiert werden.
- 30



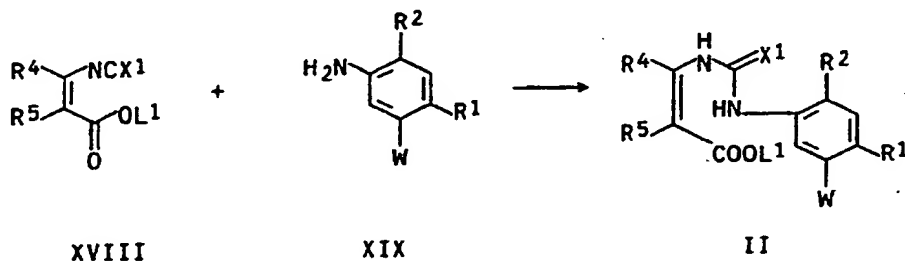
- Diese Umsetzung erfolgt vorteilhaft in Gegenwart eines im wesentlichen wasserfreien, aprotischen, organischen Lösungs- oder Verdünnungsmittels, gewünschtenfalls in Gegenwart einer Metallhydridbase wie Natrium- und Kaliumhydrid oder einer organischen tertiären Base wie Triethylamin und Pyridin, wobei die organische Base auch als Lösungsmittel dienen kann.

Bezüglich der geeigneten Lösungsmittel und der Mengenverhältnisse gelten die Angaben für Methode r).

10

Die Reaktionstemperatur liegt in der Regel zwischen (-80) und 150°C, vorzugsweise zwischen (-60)°C und dem jeweiligen Siedepunkt des Lösungsmittels.

v)



- 15 Die Umsetzung erfolgt zweckmäßig in Gegenwart eines im wesentlichen wasserfreien, aprotischen organischen Lösungs- und Verdünnungsmittel, beispielsweise eines aliphatischen oder cyclischen Ethers wie Diethylether, 1,2-Dimethoxyethan, Tetrahydrofuran und Dioxan, eines aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffs wie n-Hexan, Benzol, Toluol und o-, m-, p-Xylol, eines halogenierten, aliphatischen Kohlenwasserstoffs wie Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, 1,2-Dichlorethan und Chlorbenzol, eines aprotischen, polaren Lösungsmittel wie Dimethylformamid, Hexamethylphosphorsäuretriamid und Dimethylsulfoxid, oder eines Gemisches aus den
- 20
- 25 genannten Solventen.

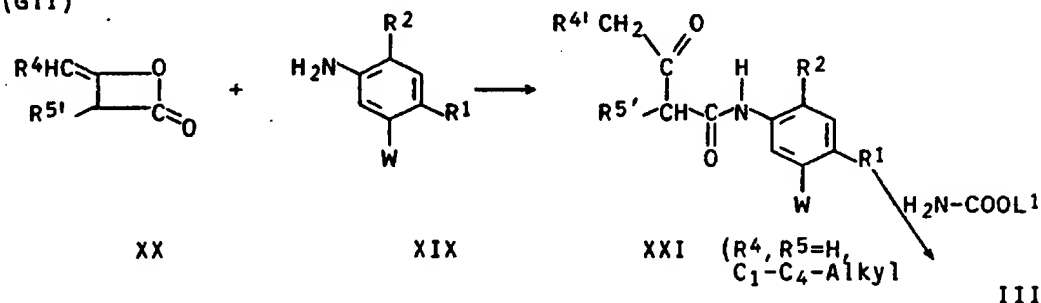
- Gewünschtenfalls kann auch in Gegenwart einer Metallhydridbase wie Natrium- und Kaliumhydrid, eines Alkalimetall- oder Erdalkalimetallalkoholates wie Natriummethanolat, Natriummethanolat und Kalium-tert.-butanolat, oder einer
- 5 organischen tertiären Base wie Triethylamin und Pyridin gearbeitet werden, wobei die organische Base gleichzeitig als Lösungsmittel dienen kann.

- 10 Zweckmäßig setzt man die Edukte in stöchiometrischem Verhältnis ein oder man arbeitet mit einem geringen Überschuß der einen oder anderen Komponente bis etwa 20 mol-%. Arbeitet man ohne Lösungsmittel in Gegenwart einer organischen Base, so liegt diese in einem größeren Überschuß vor.

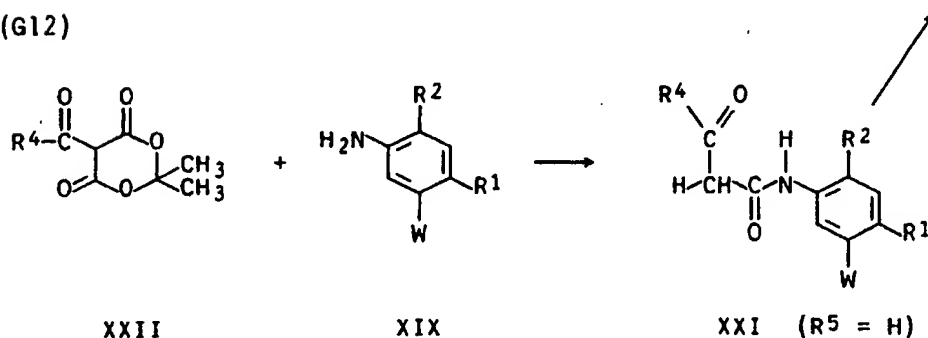
- 15 Die Reaktionstemperatur liegt vorzugsweise im Bereich zwischen (-80) und 150°C, besonders bevorzugt zwischen (-30) und der Rückflußtemperatur des verwendeten Lösungsmittels.

- 20 Die Enamin-carboxylate der Formel III sind ebenfalls neu und können als Herbizide eingesetzt werden. Sie sind nach an sich bekannten Verfahren herstellbar, beispielsweise aus einem Anilin-derivat der Formel XVI nach folgendem Reaktionsschema:

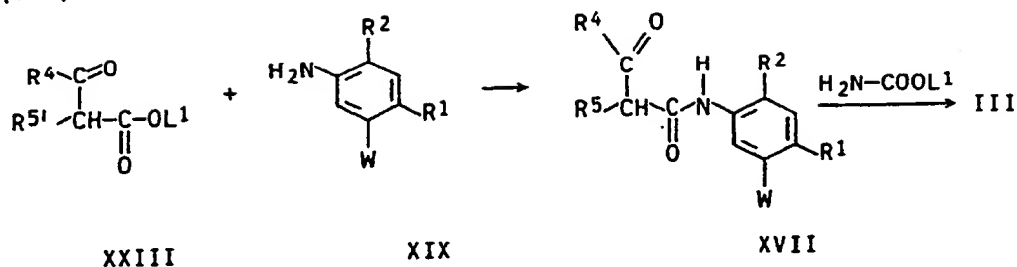
(G11)



(G12)



(G13)



In Gleichung (G11) bedeuten R^4 und R^5 Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl.

- 5 Die Umsetzungen nach Reaktionsgleichung 1 und 2 erfolgen vorzugsweise in einem wasserfreien inerten aprotischen Lösungsmittel, beispielsweise in einem halogenierten Kohlenwasserstoff wie Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Chlorbenzol, einem aromatischen Kohlenwasserstoff wie Benzol, Toluol und o-, m-, p-Xylol, oder einem aliphatischen oder cyclischen Aether wie Diethylether, Dibutylether, 1,2-Dimethoxyethan, Tetrahydrofuran und Dioxan.

- 15 Für die Umsetzung des Lactons XX mit dem Anilinderivat XIX nach Gleichung (G11) empfiehlt sich der Zusatz eines basischen Katalysators, z.B. 4-Pyrrolidinopyridin, 4-Dimethylamino-pyridin, 1,2-Diazabicyclo[2,2,2]octan, 1,5-Diazabicyclo[4,3,0]non-5-en, 1,8-Diazabicyclo[5,4,0]undec-7-en oder Diethylamin.

- 20 Da die Reaktion exotherm verläuft, ist im allgemeinen eine Reaktionstemperatur zwischen (-10) und 50°C , vorzugsweise zwischen 10 und 30°C ausreichend.

- 25 Für die Reaktion der Verbindungen der Formeln XXII und XIX miteinander nach Gleichung (G12) sind dagegen höhere Temperaturen, etwa zwischen 70 und 140°C , insbesondere zwischen 100 und 120°C vorteilhaft.

- 30 Bei der Umsetzung nach Reaktionsgleichung (G13) handelt es sich um eine Aminolyse, die in der Regel entweder ohne Lösungsmittel [vgl. z.B. J. Soc. Dyes Col. 42, 81 (1926), Ber. 64, 970 (1931); Org. Synth., Coll. Vol. IV, 80 (1963) und J.A.C.S. 70, 2402 (1948)] oder in einem inerten wasserfreien Lösungs- oder Verdünnungsmittel, insbesondere in einem aprotischen Solvens, beispielsweise in einem gegebenenfalls halogenierte Aromaten wie Toluol, o-, m-, p-Xylol und Chlorbenzol, durchgeführt wird.

Hierbei empfiehlt sich das Arbeiten in Gegenwart eines basischen Katalysators, z.B. eines höher siedenden Amins [siehe beispielsweise Helv. Chim. Acta 11, 779 (1928) und U.S. 2,416,738] oder Pyridin.

5

Vorzugsweise liegt die Reaktionstemperatur zwischen etwa 20 und 160°C.

10

Bei allen drei Herstellungsverfahren setzt man die Edukte zweckmäßigerweise in stöchiometrischem Verhältnis ein oder man arbeitet mit einem geringen Überschuß der einen oder anderen Komponente bis etwa 10 mol-%. Arbeitet man in Gegenwart eines basischen Katalysators, so ist im allgemeinen eine Menge zwischen 0,5 und 200 mol-%, bezogen auf die Menge eines Edukts, ausreichend.

15

Die anschließende Umsetzung der so hergestellten Verbindungen der Formel XXI mit der Verbindung $H_2N-COOL^1$ wird vorteilhaft in einem weitgehend wasserfreien Lösungs- oder Verdünnungsmittel bei Normaldruck durchgeführt, besonders bevorzugt in Gegenwart eines sauren Katalysators.

20

Als Lösungs- oder Verdünnungsmittel kommen insbesondere mit Wasser azeotrop mischbare organische Flüssigkeiten, beispielsweise Aromaten wie Benzol, Toluol und o-, m-, p-Xylol oder halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Tetrachlorkohlenstoff und Chlorbenzol, in Betracht.

25

Geeignete Katalysatoren sind insbesondere starke Mineralsäuren wie Schwefelsäure, organische Säuren wie p-Toluolsulfonsäure, Phosphor enthaltende Säuren wie Orthophosphorsäure und Polyphosphorsäure oder saure Kationenaustauscher wie "Amberlyst 15" (Fluka).

30

Im allgemeinen liegt die Reaktionstemperatur zwischen etwa 70 und 150°C; zur raschen Entfernung des entstehenden Reaktionswassers arbeitet man jedoch zweckmäßigerweise bei der Siedetemperatur des Solvens.

35

- w) Die Pyrimidon-Derivate IVa und IVb, von denen Methode d) ausgeht, können durch Halogenierung, vorzugsweise Chlorierung und Bromierung, von 3-Phenylurazilen I, in denen R³ Wasserstoff bedeutet, ohne Lösungsmittel oder in Gegenwart eines inerten
- 5 Lösungsmittel- oder Verdünnungsmittels erhalten werden.

- Als Lösungsmittel- oder Verdünnungsmittel kommen insbesondere aprotische organische Flüssigkeiten, beispielsweise aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe wie n-Hexan, Benzol, Toluol und
- 10 o-, m-, p-Xylol, halogenierte aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Methylchlorid, Chloroform und 1,2-Dichlorethan, halogenierte aromatische Kohlenwasserstoffe wie Chlorbenzol, oder tertiäre Amine wie N,N-Dimethylanilin, in Betracht.

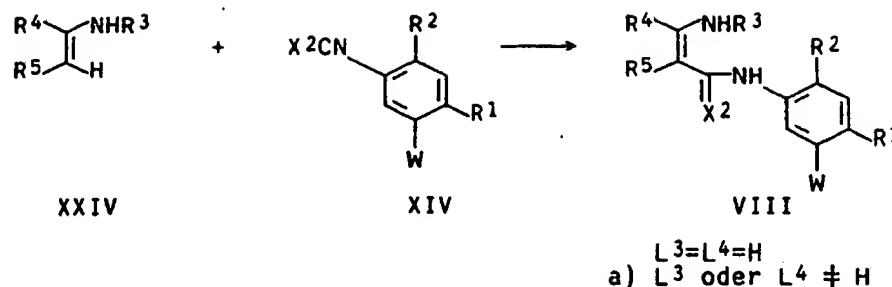
- 15 Als Halogenierungsmittel eignen sich insbesondere Thionylchlorid, Phosphorpentachlorid, Phosphoroxychlorid, Phosphorpentabromid oder Phosphorylbromid. Besonders vorteilhaft kann auch ein Gemisch aus Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid oder aus Phosphorpentabromid und Phosphorylbromid sein.

- 20 In den meisten Fällen empfiehlt es sich, eine katalytische Menge an Dimethylformamid oder eines alkylierten Anilinderivates zuzusetzen.

- 25 Die Menge an Halogenierungsmittel ist nicht kritisch; für eine vollständige Umsetzung benötigt man mindestens äquimolare Mengen an Halogenierungsmittel und zu halogenierendem Edukt. Es kann jedoch auch ein 1- bis 8-facher molarer Überschuß an Halogenierungsmittel vorteilhaft sein.

- 30 Die Reaktionstemperaturen liegen im allgemeinen zwischen 0°C und der Rückflußtemperatur des Reaktionsgemisches, vorzugsweise zwischen 20 und 120°C.

- 35 x) C-Acylierung eines Enamins der Formel XXIV mit einem Isocyanat oder Isothiocyanat der Formel XII



- Die Umsetzung erfolgt zweckmäßig in Gegenwart eines im wesentlichen wasserfreien, aprotischen organischen Lösungs- und Verdünnungsmittel, beispielsweise eines aliphatischen oder cyclischen Ethers wie Diethylether, 1,2-Dimethoxyethan, Tetrahydrofuran und Dioxan, eines aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffs wie n-Hexan, Benzol, Toluol und o-, m-, p-Xylol, eines halogenierten, aliphatischen Kohlenwasserstoffs wie Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, 1,2-Dichlorethan und Chlorbenzol, eines aprotischen, polaren Lösungsmittel wie Dimethylformamid, Hexamethylphosphorsäure-triamid und Dimethylsulfoxid, oder eines Gemisches aus den genannten Solventen.

- Gewünschtenfalls kann auch in Gegenwart einer organischen tertiären Base wie Triethylamin und Pyridin gearbeitet werden, wobei die organische Base gleichzeitig als Lösungsmittel dienen kann.

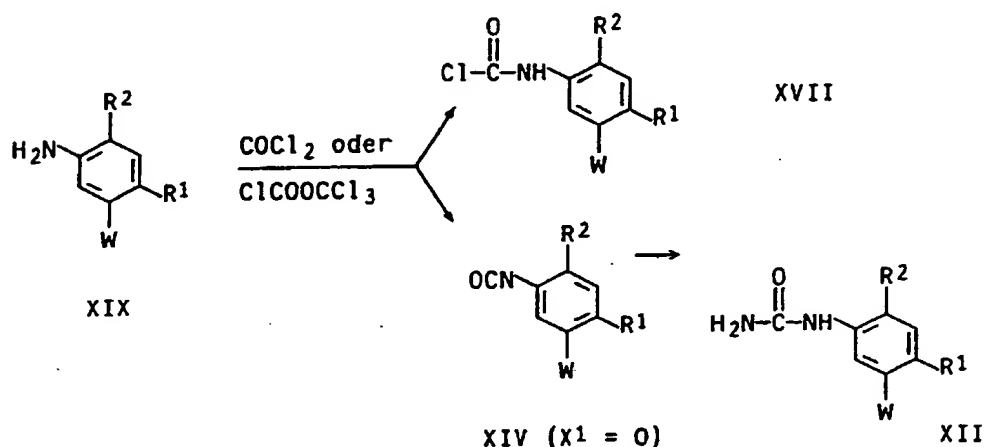
- Zweckmäßig setzt man die Edukte in stöchiometrischem Verhältnis ein oder man arbeitet mit einem geringen Überschuß der einen oder anderen Komponente bis etwa 20 mol-%. Arbeitet man ohne Lösungsmittel in Gegenwart einer organischen Base, so liegt diese in einem größeren Überschuß vor.

- Die Reaktionstemperatur liegt vorzugsweise im Bereich zwischen (-80) und 150°C, besonders bevorzugt zwischen (-30) und der Rückflußtemperatur des verwendeten Lösungsmittels.

- Das bei dieser Reaktion häufig anfallende Nebenprodukt (Acylierung am Stickstoff, vgl. Verfahrensvariante s)), läßt sich auf übliche Weise, z.B. Kristallisation oder Chromatographie, abtrennen.

Die Verbindungen der Formeln IX, XII, XIII und XIV sind ebenfalls neu. Sie können nach an sich bekannten Methoden hergestellt werden, besonders vorteilhaft aus Verbindungen der Formel XVI:

- 5 Durch "Phosgenierung" und Hydrolyse der Verfahrensprodukte mit Ammoniak



- Das Verfahren kann in einem inerten, im wesentlichen wasserfreien Lösungs- oder Verdünnungsmittel oder ohne Lösungsmittel durchgeführt werden, wobei die Verbindungen XIX bevorzugt mit Phosgen oder Chlorameisensäuretrichlormethylester umgesetzt werden.

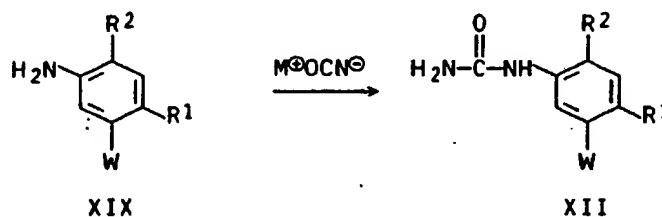
- Als Lösungs- oder Verdünnungsmittel kommen insbesondere aprotische, organische Lösungsmittel, beispielsweise Aromaten wie Toluol und o-, m-, p-Xylol, halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid, Chloroform, 1,2-Dichlorethan und Chlorbenzol, aliphatische oder cyclische Ether wie 1,2-Dimethoxyethan, Tetrahydrofuran und Dioxan, oder Ester wie Essigsäureethylester, sowie Gemische dieser Lösungsmittel, in Betracht.

- 20 Je nach eingesetztem Anilinderivat XIX kann der Zusatz einer Base wie Triethylamin vorteilhaft sein, beispielsweise in 0,5- bis 2-facher molarer Menge, bezogen auf die Menge an XIX.

Durch Wahl der geeigneten Reaktionsbedingungen lassen sich sowohl die Carbaminsäurechloride XIX als auch die Phenylisocyanate XII erhalten:

- 5 So erhält man bei niederen Temperaturen zwischen etwa (-40) und 50°C normalerweise die Carbaminsäurechloride XVII, während weitere Temperaturerhöhung, bis zur Siedetemperatur des Reaktionsgemisches, dagegen überwiegend zur Bildung der Phenylisocyanate XIV führt, die mit Ammoniak oder einem reaktiven Derivat des Ammoniaks zu den Phenylharnstoffderivaten XII umgesetzt werden können.

Durch Umsetzung mit Alkalimetallcyanaten



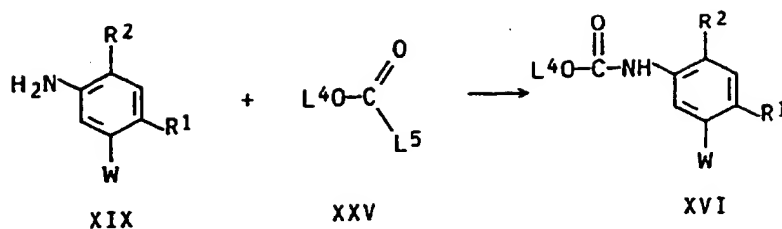
- 15 M⁺ steht für das Äquivalent eines Metallions, insbesondere für ein Alkalimetallion wie Natrium und Kalium.

- 20 Die Umsetzung erfolgt in einem inerten Lösungs- oder Verdünnungsmittel, beispielsweise in einem aromatischen Kohlenwasserstoff wie Toluol und o-, m-, p-Xylol, in einem aliphatischen oder cyclischen Ether wie Tetrahydrofuran und Dioxan, in einem niederen Alkohol wie Methanol und Ethanol, in Wasser oder in einem Gemisch der genannten Solventien.

- 25 Die Menge an Cyanat ist nicht kritisch; für eine vollständige Umsetzung benötigt man mindestens äquimolare Mengen an Anilin-derivat XIX und Cyanat, jedoch kann auch ein Überschuß an Cyanat, bis etwa 100 mol-%, vorteilhaft sein.

- 30 Die Reaktionstemperatur liegt im allgemeinen zwischen 0°C und der Rückflußtemperatur des Reaktionsgemisches.

Durch Umsetzung mit Estern XX



L⁴ steht für C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl;

L⁵ steht für Halogen, vorzugsweise Chlor oder Brom, für C₁-C₄-

5 Alkoxy oder Phenoxy.

Als Lösungs- oder Verdünnungsmittel eignen sich beispielsweise
aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol und o-, m-, p-Xylol,
halogenierten Kohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid, Chloroform,
10 1,2-Dichlorethan und Chlorbenzol, aliphatische oder cyclische
Ethern, wie 1,2-Dimethoxyethan, Tetrahydrofuran und Dioxan, Ester
wie Essigsäureethylester, Alkohole wie Methanol und Ethanol, oder
Wasser oder Zweiphasengemische aus einem organischen Lösungs-
mittel und Wasser.

15 Vorteilhaft verläuft die Umsetzung in Gegenwart einer Base, z.B.
eines Alkalimetallhydroxides, -carbonates oder -alkoholates wie
Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Natriummethanolat und Natrium-
ethanolat oder eines tertiären Amins wie Pyridin und Triethyl-
20 amin.

Gewünschtenfalls kann auch ein Katalysator, z.B. eine Lewisäure
wie Antimontrichlorid, zugesetzt werden.

25 Zweckmäßig setzt man die Ausgangsverbindungen und die Base in
stöchiometrischem Verhältnis ein, jedoch kann auch die eine oder
andere Komponente in einem Überschuß, bis etwa 100 mol-%, vor-
liegen.

30 In der Regel beträgt die Katalysatormenge 1 bis 50 mol-%, bevor-
zugt 2 bis 30 mol-%, bezogen auf die Menge an eingesetztem
Anilinderivat XIX.

Im allgemeinen liegt die Reaktionstemperatur zwischen $(-40)^{\circ}\text{C}$ und der Siedetemperatur des Reaktionsgemisches.

Die Ausgangsverbindungen der Formel XIX und deren Herstellung, sowie aller anderen Verbindungen, deren Herstellung nicht explizit beschrieben sind, sind aus der Literatur bekannt oder nach an sich bekannten Methoden herstellbar.

Bei den vorstehend genannten Verfahren zur Synthese von substituierten Phenylurazilen I, deren Salzen, Enolethern oder Vorprodukten arbeitet man zweckmäßigerweise unter Normaldruck oder unter dem Eigendruck des jeweiligen Lösungsmittels. Geringerer oder höherer Druck ist möglich, bringt aber normalerweise keine Vorteile.

Sofern nicht anders angegeben, sind die zur Herstellung der substituierten 3-Phenylurazile I, Ia und Ib benötigten Edukte und Reagenzien bekannt oder können nach an sich bekannten Methoden hergestellt werden.

Die Aufarbeitung der jeweiligen Reaktionsgemische erfolgt in der Regel nach an sich bekannten Methoden, beispielsweise durch Entfernen des Lösungsmittels, Verteilen des Rückstandes in einem Gemisch aus Wasser und einem geeigneten organischen Lösungsmittel und Isolieren des Produktes der organischen Phase.

Die substituierten 3-Phenylurazile I, Ia und Ib können bei der Herstellung als Isomerengemische anfallen, die jedoch gewünschtenfalls nach den hierfür üblichen Methoden, z.B. durch Kristallisation oder Chromatographie (ggf. an einem optisch aktiven Adsorbat), in die reinen Isomeren getrennt werden können. Reine optisch aktive Isomere lassen sich beispielsweise aus entsprechenden optisch aktiven Ausgangsmaterialien synthetisieren.

In der Regel lassen sich die Verbindungen der Formeln I, Ia und Ib auf den vorstehend beschriebenen Wegen herstellen. Es ist jedoch auch in einzelnen Fällen möglich, bestimmte Verbindungen I vorteilhaft aus anderen Verbindungen I durch Esterhydrolyse, Amidierung, Veresterung, Umesterung, Veretherung, Etherspaltung, Olefinierung, Reduktion, Oxidation oder Ringschlußreaktion an den Positionen der Reste R^4 , R^5 und W herzustellen.

Die substituierten 3-Phenylurazole I, Ia und Ib eignen sich, sowohl als Isomerengemische als auch in Form der reinen Isomeren, als Herbizide. Im allgemeinen sind sie verträglich und somit selektiv in breitblättrigen Kulturen sowie in monokotylen (ein-
 5 keimblättrigen) Gewächsen.

In Abhängigkeit von der jeweiligen Applikationsmethode können die substituierten Phenylurazole Ia und Ib bzw. sie enthaltende Mittel in einer Vielzahl von Kulturpflanzen zur Beseitigung un-
 10 erwünschter Pflanzen eingesetzt werden, wobei die folgenden Kulturen beispielhaft genannt seien:

	Botanischer Name	Deutscher Name
	<i>Allium cepa</i>	Küchenzwiebel
15	<i>Ananas comosus</i>	Ananas
	<i>Arachis hypogaea</i>	Erdnuß
	<i>Asparagus officinalis</i>	Spargel
	<i>Beta vulgaris</i> spp. <i>altissima</i>	Zuckerrübe
	<i>Beta vulgaris</i> spp. <i>rapa</i>	Futterrübe
20	<i>Brassica napus</i> var. <i>napus</i>	Raps
	<i>Brassica napus</i> var. <i>napobrassica</i>	Kohlrübe
	<i>Brassica rapa</i> var. <i>silvestris</i>	Rüben
	<i>Camellia sinensis</i>	Teestrauch
	<i>Carthamus tinctorius</i>	Saflor - Färberdistel
25	<i>Carya illinoensis</i>	Pekannußbaum
	<i>Citrus limon</i>	Zitrone
	<i>Citrus sinensis</i>	Apfelsine, Orange
	<i>Coffea arabica</i> (<i>Coffea canephora</i> , <i>Coffea liberica</i>)	Kaffee
30	<i>Cucumis sativus</i>	Gurke
	<i>Cynodon dactylon</i>	Bermudagrass
	<i>Daucus carota</i>	Möhre
	<i>Elaeis guineensis</i>	Ölpalme
	<i>Fragaria vesca</i>	Erdbeere
35	<i>Glycine max</i>	Sojabohne
	<i>Gossypium hirsutum</i> (<i>Gossypium arboreum</i> , <i>Gossypium herbaceum</i> , <i>Gossypium vitifolium</i>)	Baumwolle
	<i>Helianthus annuus</i>	Sonnenblume
	<i>Hevea brasiliensis</i>	Parakautschukbaum
40	<i>Hordeum vulgare</i>	Gerste
	<i>Humulus lupulus</i>	Hopfen

	Botanischer Name	Deutscher Name
	<i>Ipomoea batatas</i>	Süßkartoffeln
	<i>Juglans regia</i>	Walnußbaum
	<i>Lens culinaris</i>	Linse
5	<i>Linum usitatissimum</i>	Faserlein
	<i>Lycopersicon lycopersicum</i>	Tomate
	<i>Malus</i> spp.	Apfel
	<i>Manihot esculenta</i>	Maniok
	<i>Medicago sativa</i>	Luzerne
10	<i>Musa</i> spp.	Obst- und Mehlbanane
	<i>Nicotiana tabacum</i> (N. rustica)	Tabak
	<i>Olea europaea</i>	Ölbaum
	<i>Oryza sativa</i>	Reis
	<i>Phaseolus lunatus</i>	Mondbohne
15	<i>Phaseolus vulgaris</i>	Buschbohnen
	<i>Picea abies</i>	Rotfichte
	<i>Pinus</i> spp.	Kiefer
	<i>Pisum sativum</i>	Gartenerbse
	<i>Prunus avium</i>	Süßkirsche
20	<i>Prunus persica</i>	Pfirsich
	<i>Pyrus communis</i>	Birne
	<i>Ribes sylvestre</i>	Rote Johannisbeere
	<i>Ricinus communis</i>	Rizinus
	<i>Saccharum officinarum</i>	Zuckerrohr
25	<i>Secale cereale</i>	Roggen
	<i>Solanum tuberosum</i>	Kartoffel
	<i>Sorghum bicolor</i> (s. vulgare)	Mohrenhirse
	<i>Theobroma cacao</i>	Kakaobaum
	<i>Trifolium pratense</i>	Rotklee
30	<i>Triticum aestivum</i>	Weizen
	<i>Triticum durum</i>	Hartweizen
	<i>Vicia faba</i>	Pferdebohnen
	<i>Vitis vinifera</i>	Weinrebe
	<i>Zea mays</i>	Mais

35

Des weiteren eignen sich die substituierten 3-Phenylurazole I, Ia und Ib auch zur Desiccation und Defoliation von Pflanzen. Als Dessiccantien eignen sie sich insbesondere zur Austrocknung der oberirdischen Teile von Kulturpflanzen wie Kartoffel, Raps, Sonnenblume und Sojabohne. Damit wird ein vollständig mechanisiertes Beernten dieser wichtigen Kulturpflanzen ermöglicht.

40

Von wirtschaftlichem Interesse ist ferner die Ernteerleichterung, die durch das zeitlich konzentrierte Abfallen oder Vermindern der Haftfestigkeit am Baum bei Zitrusfrüchten, Oliven oder bei anderen Arten und Sorten von Kern-, Stein- und Schalenobst ermöglicht wird. Derselbe Mechanismus, das heißt die Förderung der Ausbildung von Trenngewebe zwischen Frucht- bzw. Blatt- und Sproßteil der Pflanze ist auch für ein gut kontrollierbares Entblättern von Nutzpflanzen wie beispielsweise Baumwolle wesentlich.

- 10 Außerdem führt die Verkürzung des Zeitintervalls, in dem die einzelnen Baumwollpflanzen reif werden, zu einer erhöhten Faserqualität nach der Ernte.

Abgesehen von ihrer herbiziden und entblätternen Wirkung können einige der substituierten 3-Phenylurazile der Formeln I, Ia und Ib auch als Wachstumsregulatoren oder zur Bekämpfung von Schädlingen aus der Klasse der Insekten, Spinnentiere und Nematoden eingesetzt werden. Sie können im Pflanzenschutz sowie auf dem Hygiene-, Vorratsschutz- und Veterinärsektor zur Bekämpfung von Schädlingen dienen.

Zu den schädlichen Insekten gehören aus der Ordnung der Schmetterlinge (Lepidoptera) beispielsweise *Agrotis ypsilon*, *Agrotis segetum*, *Alabama argillacea*, *Anticarsia gemmatilis*, *Argyresthia conjugella*, *Autographa gamma*, *Bupalus piniarius*, *Cacoecia murinana*, *Capua reticulana*, *Cheimatobia brumata*, *Choristoneura fumiferana*, *Choristoneura occidentalis*, *Cirphis unipuncta*, *Cydia pomonella*, *Dendrolimus pini*, *Diaphania nitidalis*, *Diatraea grndiosella*, *Earias insulana*, *Elasmopalpus lignosellus*, *Eupoecilia ambiguella*, *Evetria bouliana*, *Feltia subterranea*, *Galleria mellonella*, *Grapholita funebrana*, *Grapholita molesta*, *Heliothis armigera*, *Heliothis virescens*, *Heliothis zea*, *Hellula undalis*, *Hibernia defoliaria*, *Hyphantria cunea*, *Hyponomeuta malinellus*, *Keifferia lycopersicella*, *Lambdina fiscellaria*, *Laphygma exigua*, *Leucoptera coffeella*, *Leucoptera scitella*, *Lithocolletis blancardella*, *Lobesia botrana*, *Loxostege sticticalis*, *Lymantria dispar*, *Lymantria monacha*, *Lyonetia clerkella*, *Malacosoma neustria*, *Mamestra brassicae*, *Orgyia pseudotsugata*, *Ostrinia nubilalis*, *Panolis flamea*, *Pectinophora gossypiella*, *Peridroma saucia*, *Phalera bucephala*, *Phthorimaea operculella*, *Phyllocnistis citrella*, *Pieris brassicae*, *Plathypena*

- scarbra, *Plutella xylostella*, *Pseudoplusia includens*, *Phyacionia frustrana*, *Scrobipalpula absoluta*, *Sitotroga cerealella*, *Sparganothis pilleriana*, *Spodoptera frugiperda*, *Spodoptera littoralis*, *Spodoptera litura*, *Thaumatopoea pityocampa*, *Tortrix viridana*, *Trichoplusia ni*, *Zeiraphera canadensis*.

- Aus der Ordnung der Käfer (Coleoptera) beispielsweise *Agrilus sinuatus*, *Agriotes lineatus*, *Agriotes obscurus*, *Amphimallus solstitialis*, *Anisandrus dispar*, *Anthonomus grandis*, *Anthonomus pomorum*, *Atomaria linearis*, *Blastophagus piniperda*, *Blitophaga undata*, *Bruchus rufimanus*, *Bruchus pisorum*, *Bruchus lentis*, *Byctiscus betulae*, *Cassida nebulosa*, *Cerotoma trifurcata*, *Ceuthorrhynchus assimilis*, *Ceuthorrhynchus napi*, *Chaetocnema tibialis*, *Conoderus vespertinus*, *Crioceris asparagi*, *Diabrotica longicornis*, *Diabrotica 12-punctata*, *Diabrotica virgifera*, *Epilachna varivestis*, *Epitrix hirtipennis*, *Eutinobothrus brasiliensis*, *Hylobius abietis*, *Hypera brunneipennis*, *Hypera postica*, *Ips typographus*, *Lema bilineata*, *Lema melanopus*, *Leptinotarsa decemlineata*, *Limonius californicus*, *Lissorhoptrus oryzophilus*, *Melanotus communis*, *Meligethes aeneus*, *Melolontha hippocastani*, *Melolontha melolontha*, *Onlema oryzae*, *Otiorrhynchus sulcatus*, *Otiorrhynchus ovatus*, *Phaedon cochleariae*, *Phyllotreta chrysocephala*, *Phyllophaga* sp., *Phyllopertha horticola*, *Phyllotreta nemorum*, *Phyllotreta striolata*, *Popillia japonica*, *Sitona lineatus*, *Sitophilus granaria*.

- Aus der Ordnung der Zweiflügler (Diptera) beispielsweise *Aedes aegypti*, *Aedes vexans*, *Anastrepha ludens*, *Anopheles maculipennis*, *Ceratitis capitata*, *Chrysomya bezziana*, *Chrysomya hominivorax*, *Chrysomya macellaria*, *Contarinia sorghicola*, *Cordylobia anthropophaga*, *Culex pipiens*, *Dacus cucurbitae*, *Dacus oleae*, *Dasineura brassicae*, *Fannia canicularis*, *Gasterophilus intestinalis*, *Glossia morsitans*, *Haematobia irritans*, *Haplodiplosis equestris*, *Hylemyia platyura*, *Hypoderma lineata*, *Liriomyza sativae*, *Liriomyza trifolii*, *Lucilia caprina*, *Lucilia cuprina*, *Lucilia sericata*, *Lycoria pectoralis*, *Mayetiola destructor*, *Musca domestica*, *Muscina stabulans*, *Oestrus ovis*, *Oscinella frit*, *Pegomya hysocyami*, *Phorbia antiqua*, *Phorbia brassicae*, *Phorbia coarctata*, *Rhagoletis cerasi*, *Rhagoletis pomonella*, *Tabanus bovinus*, *Tipula oleracea*, *Tipula paludosa*.

Aus der Ordnung der Thripse (Thysanoptera) beispielsweise
Frankliniella fusca, *Frankliniella occidentalis*, *Frankliniella*
tritici, *Scirtothrips citri*, *Thrips oryzae*, *Thrips palmi*, *Thrips*
tabaci.

5

Aus der Ordnung der Hautflügler (Hymenoptera) beispielsweise
Athalia rosae, *Atta cephalotes*, *Atta sexdens*, *Atta texana*,
Hoplocampa minuta, *Hoplocampa testudinea*, *Monomorium pharaonis*,
Solenopsis geminata, *Solenopsis invicta*.

10

Aus der Ordnung der Wanzen (Heteroptera) beispielsweise
Acrosternum hilare, *Blissus leucopterus*, *Cyrtopeltis notatus*,
Dysdercus cingulatus, *Dysdercus intermedius*, *Eurygaster*
integriceps, *Euchistus impictiventris*, *Leptoglossus phyllopus*,
15 *Lygus lineolaris*, *Lygus pratensis*, *Nezara viridula*, *Piesma*
quadrata, *Solubea insularis*, *Thyanta perditor*.

15

Aus der Ordnung der Pflanzensauger (Homoptera) beispielsweise
Acyrtosiphon onobrychis, *Adelges laricis*, *Aphidula nasturtii*,
20 *Aphis fabae*, *Aphis pomi*, *Aphis sambuci*, *Brachycaudus cardui*,
Brevicoryne brassicae, *Cerosipha gossypii*, *Dreyfusia*
nordmannianae, *Dreyfusia piceae*, *Dyasphis radicola*,
Dysaulacorthum pseudosolani, *Empoasca fabae*, *Macrosiphum avenae*,
Macrosiphum euphorbiae, *Macrosiphum rosae*, *Megoura viciae*,
25 *Metopolophium dirhodum*, *Myzodes persicae*, *Myzus cerasi*,
Nilaparvata lugens, *Pemphigus bursarius*, *Perkinsiella*
saccharicida, *Phorodon humuli*, *Psylla mali*, *Psylla piri*,
Rhopalomyzus ascalonicus, *Rhopalosiphum maidis*, *Sappaphis mala*,
Sappaphis mali, *Schizaphis graminum*, *Schizoneura lanuginosa*,
30 *Trialeurodes vaporariorum*, *Viteus vitifolii*.

25

30

Aus der Ordnung der Termiten (Isoptera) beispielsweise *Calotermes*
flavicollis, *Leucotermes flavipes*, *Reticulitermes lucifugus*,
Termes natalensis.

35

Aus der Ordnung der Geradflügler (Orthoptera) beispielsweise
Acheta domestica, *Blatta orientalis*, *Blattella germanica*,
Forficula auricularia, *Gryllotalpa gryllotalpa*, *Locusta*
migratoria, *Melanoplus birittatus*, *Melanoplus femur-rubrum*,
40 *Melanoplus mexicanus*, *Melanoplus sanguinipes*, *Melanoplus spretus*,

40

Nomadacris septemfasciata, *Periplaneta americana*, *Schistocerca americana*, *Schistocerca peregrina*, *Stauronotus maroccanus*, *Tachycines asynamorus*.

- 5 Aus der Klasse der Arachnoidea beispielsweise Spinnentiere (Acarina) wie *Amblyomma americanum*, *Amblyomma variegatum*, *Argas persicus*, *Boophilus annulatus*, *Boophilus decoloratus*, *Boophilus microplus*, *Brevipalpus phoenicis*, *Bryobia praetiosa*, *Dermacentor silvarum*, *Eotetranychus carpini*, *Eriophyes sheldoni*, *Hyalomma truncatum*, *Ixodes ricinus*, *Ixodes rubicundus*, *Ornithodoros moubata*, *Otobius megnini*, *Paratetranychus pilosus*, *Permanyssus gallinae*, *Phyllocastrata oleivora*, *Polyphagotarsonemus latus*, *Psoroptes ovis*, *Rhipicephalus appendiculatus*, *Rhipicephalus evertsi*, *Sarcoptes scabiei*, *Tetranychus cinnabarinus*, *Tetranychus* 10 *kanzawai*, *Tetranychus pacificus*, *Tetranychus telarius*, 15 *Tetranychus urticae*.

- Aus der Klasse der Nematoden beispielsweise Wurzelgallen-nematoden, z.B. *Meloidogyne hapla*, *Meloidogyne incognita*, 20 *Meloidogyne javanica*, Zysten bildende Nematoden, z.B. *Globodera rostochiensis*, *Heterodera avenae*, *Heterodera glycinae*, *Heterodera schatii*, *Heterodera trifolii*, Stock- und Blattälchen, z.B. *Belonolaimus longicaudatus*, *Ditylenchus destructor*, *Ditylenchus dipsaci*, *Helicotylenchus multicinctus*, *Longidorus elongatus*, 25 *Radopholus similis*, *Rotylenchus robustus*, *Trichodorus primitivus*, *Tylenchorhynchus claytoni*, *Tylenchorhynchus dubius*, *Pratylenchus neglectus*, *Pratylenchus penetrans*, *Pratylenchus curvatus*, *Pratylenchus goodeyi*.

- 30 Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus bereiteten Anwendungsformen, z.B. in Form von direkt versprühbaren Lösungen, Pulvern, Suspensionen oder Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubemitteln, Streumitteln, Granulaten durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, 35 Verstreuen oder Gießen angewendet werden. Die Anwendungsformen richten sich ganz nach den Verwendungszwecken; sie sollten in jedem Fall möglichst die feinste Verteilung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe gewährleisten.

Die Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Verstrecken des Wirkstoffs mit Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen, gewünschtenfalls unter Verwendung von Emulgiermitteln und Dispergiermitteln, wobei im Falle von Wasser als Verdünnungsmittel auch andere organische Lösungsmittel als 5 Hilfslösungsmittel verwendet werden können. Als inerte Hilfstoffe kommen dafür im wesentlichen in Betracht: Mineralölfraktionen von mittlerem bis hohem Siedepunkt wie Kerosin und Dieselöl, ferner Kohlenteeröle sowie Öle pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, Lösungsmittel wie Aromaten (z.B. Toluol, Xylol), 10 chlorierte Aromaten (z.B. Chlorbenzole), Paraffine (z.B. Erdölfraktionen), Alkohole (z.B. Methanol, Ethanol, Butanol, Cyclohexanol), Ketone (z.B. Cyclohexanon, Isophoron), Amine (z.B. Ethanolamin, N,N-Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon) und 15 Wasser; Trägerstoffe wie natürliche Gesteinsmehle (z.B. Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide) und synthetische Gesteinsmehle (z.B. hochdisperse Kieselsäure, Silikate); Emulgiermittel wie nicht-ionogene und anionische Emulgatoren (z.B. Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, Alkylsulfonate und Arylsulfonate) und Dispergiermittel wie Ligninsulfitablaugen und Methylcellulose. 20

Wäßrige Anwendungsformen können aus Emulsionskonzentraten, Dispersionen, Pasten, netzbaren Pulvern oder wasserdispergierbaren Granulaten durch Zusatz von Wasser bereitet werden. Zur Herstellung von Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen können die 25 Substrate als solche oder in einem Öl oder Lösungsmittel gelöst, mittels Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel in Wasser homogenisiert werden. Es können aber auch aus wirksamer Substanz, Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel und eventuell Lösungsmittel oder Öl bestehende Konzentrate hergestellt werden, 30 die zur Verdünnung mit Wasser geeignet sind.

Als oberflächenaktive Stoffe kommen die Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von aromatischen Sulfonsäuren, z.B. Lignin-, 35 Phenol-, Naphthalin- und Dibutylnaphthalinsulfonsäure, sowie von Fettsäuren, Alkyl- und Alkylarylsulfonaten, Alkyl-, Laurylether- und Fettalkoholsulfaten, sowie Salze sulfatierter Hexa-, Hepta- und Octadecanolen, sowie von Fettalkoholglykoether, Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und seiner Derivate 40 mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der

- Naphthalinsulfonsäuren mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxy-ethylenoctylphenoether, ethoxyliertes Isooctyl-, Octyl- oder Nonylphenol, Alkylphenol-, Tributylphenylpolyglykoether, Alkyl-arylpolyetheralkohole, Isotridecylalkohol, Fettalkoholethylen-oxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkyl-ether oder Polyoxypropylen, Laurylalkoholpolyglykoetheracetat, Sorbitester, Lignin-Sulfitablaugen oder Methylcellulose in Betracht.
- 10 Pulver-, Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der wirksamen Substanzen mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.
- 15 Granulate, z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- und Homogengranulate können durch Bindung der Wirkstoffe an feste Trägerstoffe hergestellt werden. Feste Trägerstoffe sind Mineralerden wie Silica-gel, Kieselsäuren, Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, Düngemittel, wie Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte, wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl, Cellulosepulver oder andere feste Trägerstoffe.
- 20 Die Konzentrationen der Wirkstoffe I, Ia und Ib in den anwendungsfertigen Zubereitungen können in weiten Bereichen variiert werden, etwa zwischen 0,0001 und 95 Gew.%. Für die Anwendung als Herbizide oder das Pflanzenwachstum regulierende Mittel empfehlen sich Konzentrationen zwischen 0,01 und 95 Gew.%, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 Gew.%, Wirkstoff. Für die Anwendung als Insektizide kommen Formulierungen mit 0,0001 bis 10 Gew.%, vorzugsweise 0,01 bis 1 Gew.% Wirkstoff, in Betracht. Die Wirkstoffe werden dabei in einer Reinheit von 90 % bis 100 %, vorzugsweise 95 % bis 100 % (nach NMR-Spektrum) eingesetzt.
- 25 Beispiele für solche Zubereitungen sind:
- 30 I. eine Lösung aus 90 Gew.-Teilen der Verbindung Nr. 1.1 und 10 Gew.-Teilen N-Methyl- α -pyrrolidon, die zur Anwendung in Form kleinster Tropfen geeignet ist;
- 40

- II. eine Mischung aus 20 Gew.-Teilen der Verbindung
Nr. 1.2, 80 Gew.-Teilen Xylol, 10 Gew.-Teilen des
Anlagerungsproduktes von 8 bis 10 Mol Ethylenoxid an
1 Mol Ölsäure-N-monoethanolamid, 5 Gew.-Teilen Calcium-
5 salz der Dodecylbenzolsulfonsäure, 5 Gew.-Teilen des
Anlagerungsproduktes und 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol
Ricinusöl. Durch feines Verteilen des Gemisches in
100 000 Gew.-Teilen Wasser erhält man eine Dispersion,
die 0,02 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.
- 10 III. eine wäßrige Dispersion aus 20 Gew.-Teilen der Verbin-
dung Nr. 3.1, 40 Gew.-Teilen Cyclohexanon, 30 Gew.-
Teilen Isobutanol, 20 Gew.-Teilen des Anlagerungs-
produktes von 40 mol Ethylenoxid an 1 mol Ricinusöl.
15 Die Mischung dieser Dispersion mit 100 000 Gewichts-
teilen Wasser enthält 0,02 Gew.-% des Wirkstoffes.
- IV. eine wäßrige Dispersion aus 20 Gew.-Teilen der Verbin-
dung Nr. 2.1, 25 Gew.-Teilen Cyclohexanol, 65 Gew.-
20 Teilen einer Mineralölfraction vom Siedepunkt 210 bis
280°C und 10 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von
40 mol Ethylenoxid an 1 mol Ricinusöl. Die Mischung
dieser Dispersion mit 100 000 Gew.-Teilen Wasser
enthält 0,02 % des Wirkstoffes;
- 25 V. eine in einer Hammermühle vermahlene Mischung aus
80 Gew.-Teilen der Verbindung Nr. 3.1, 3 Gew.-Teilen
des Natriumsalzes der Diisobutylnaphtalin- α -sulfon-
säure, 10 Gew.-Teilen des Natriumsalzes einer Lignin-
30 sulfonsäure aus einer Sulfitablauge und 7 Gew.-Teilen
pulverförmigem Kieselsäuregel. Durch feines Verteilen
der Mischung in 20 000 Gew.-Teilen Wasser erhält man
eine Spritzbrühe, die 0,1 Gew.-% des Wirkstoffs
enthält;
- 35 VI. eine innige Mischung aus 3 Gew.-Teilen der Verbindung
Nr. 3.2 und 97 Gew.-Teilen feinteiligem Kaolin. Dieses
Stäubemittel enthält 3 Gew.-% Wirkstoff;
- 40

- VII. eine innige Mischung aus 30 Gew.-Teilen der Verbindung Nr. 3.3, 92 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel und 8 Gew.-Teilen Paraffinöl, das auf die Oberfläche dieses Kieselsäuregels gesprüht wurde. Diese Aufbereitung gibt dem Wirkstoff eine gute Haftfähigkeit;
- 5
- VIII. eine stabile wäßrige Dispersion aus 40 Gew.-Teilen der Verbindung Nr. 4.1, 10 Gew.-Teilen des Natriumsalzes eines Phenosulfonsäure-harnstoff-formaldehyd-Kondensates, 2 Gew.-Teilen Kieselgel und 48 Gew.-Teilen Wasser, die weiter verdünnt werden kann;
- 10
- IX. eine stabile ölige Dispersion aus 20 Gew.-Teilen der Verbindung Nr. 1.1, 2 Gew.-Teilen des Calciumsalzes der Dodecylbenzolsulfonsäure, 8 Gew.-Teilen Fettalkohol-polyglykolether, 20 Gew.-Teilen des Natriumsalzes eines Phenolsulfonsäure-harnstoff-formaldehydKondensates und 68 Gew.-Teilen eines paraffinischen Mineralöls;
- 15
- 20 x. eine in einer Hammermühle vermahlene Mischung aus 10 Gew.-Teilen der Verbindung Nr. 2.1, 4 Gew.-Teilen des Natriumsalzes der Diisobutylnaphthalin- α -sulfonsäure, 20 Gew.-Teilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfitablauge, 38 Gew.-Teilen Kieselsäuregel und 38 Gew.-Teilen Kaolin. Durch feines Verteilen der Mischung in 10 000 Gew.-Teilen Wasser erhält man eine Spritzbrühe, die 0,1 Gew.% des Wirkstoffs enthält.
- 25
- 30 Die Applikation der Wirkstoffe bzw. der herbiziden und das Pflanzenwachstum regulierenden Mittel kann im Vorauf- oder im Nachaufverfahren erfolgen. Normalerweise werden die Pflanzen mit den Wirkstoffen besprüht oder bestäubt oder die Samen der Testpflanzen mit den Wirkstoffen behandelt. Sind die Wirkstoffe
- 35 für gewisse Kulturpflanzen weniger verträglich, so können Ausbringungstechniken angewandt werden, bei welchen die herbiziden Mittel mit Hilfe der Spritzgeräte so gespritzt werden, daß die Blätter der empfindlichen Kulturpflanzen nach Möglichkeit nicht getroffen werden, während die Wirkstoffe auf die Blätter darunter wachsender unerwünschter Pflanzen oder die unbedeckte Bodenfläche
- 40 gelangen (post-directed, lay-by).

Die Aufwandmengen an Wirkstoff betragen je nach Bekämpfungsziel, Jahreszeit, Zielpflanzen und Wachstumsstadium 0,001 bis 5,0, v rzugsweise 0,01 bis 2 kg/ha aktive Substanz (a.S.).

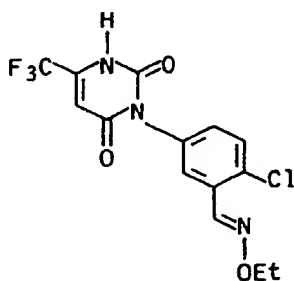
- 5 Zur Verbreiterung des Wirkungsspektrums und zur Erzielung synergistischer Effekte können die substituierten 3-Phenylurazile I, Ia und Ib mit zahlreichen Vertretern anderer herbizider oder wachstumsregulierender Wirkstoffgruppen gemischt und gemeinsam ausgebracht werden. Beispielsweise kommen als Mischungspartner
- 10 Diazine, 4H-3,1-Benzoxazinderivate, Benzothiadiazinone, 2,6-Dinitroaniline, N-Phenylcarbamate, Thiolcarbamate, Halogencarbonsäuren, Triazine, Amide, Harnstoffe, Diphenylether, Triazinone, Uracile, Benzofuranderivate, Cyclohexan-1,3-dionderivate, die in 2-Stellung z.B. eine Carboxy- oder Carbimino-Gruppe tragen,
- 15 Chinolincarbonsäurederivate, Imidazolinone, Sulfonamide, Sulfonylharnstoffe, Aryloxy-, Heteroaryloxyphenoxypropionsäuren sowie deren Salze, Ester und Amide und andere in Betracht.

- Die substituierten 3-Phenylurazile I, Ia und Ib können auch
- 20 gemeinsam mit anderen Pflanzenschutzmitteln wie Herbiziden, Wachstumsregulatoren, Schädlingsbekämpfungsmittel, Fungiziden und Bakteriziden ausgebracht werden. Diese Mittel können zu den erfindungsgemäßen Mitteln im Gewichtsverhältnis 1:100 bis 100:1 zugemischt werden, gewünschtenfalls auch erst unmittelbar vor der
- 25 Anwendung (Tankmix). Von Interesse ist ferner die Mischbarkeit mit Mineralsalzlösungen, welche zur Behebung von Ernährungs- und Spurenelementmängeln eingesetzt werden. Es können auch nicht-phytotoxische Öle und Ölkonzentrate zugesetzt werden.

30 Herstellungsbeispiele

Beispiel 1

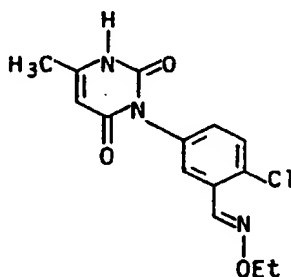
- 3-[4-Chlor-3-(ethoximinomethyl)-phenyl]-2,4-dioxo-6-trifluor-
- 35 methyl-1,2,3,4-tetrahydropyrimidin (Verb. 1.4)



- Zu einer Suspension von 18,2 g 80-proz. Natriumhydrid in 550 ml Dimethylformamid wurden bei 0-5°C 100,7 g 3-Amino-4,4,4-trifluor-crotonsäureethylester in 150 ml Dimethylformamid getropft und eine Stunde bei 0-5 °C nachgerührt. Anschließend wurden bei
- 5 (-30)-(-35)°C 123,6 g 4-Chlor-3-ethoximinomethyl-phenylisocyanat in 150 ml Tetrahydrofuran zugetropft und 20 h bei 25°C nachgerührt. Bei 0-5°C wurden 1,7 l Wasser in das Reaktionsgemisch eingerührt und der ausgefallene Niederschlag entfernt. Das
- 10 Filtrat wurde mit 60 ml 6N HCl auf pH5 eingestellt, der ausgefallene Niederschlag isoliert, mit Wasser und Petrolether gewaschen und getrocknet.
- Smp.: 219-220°C.

Beispiel 2

- 15 3-[4-Chlor-3-(ethoximinomethyl)-phenyl]-2,4-dioxo-6-methyl-1,2,3,4-tetrahydropyrimidin (Verb. 1.75)

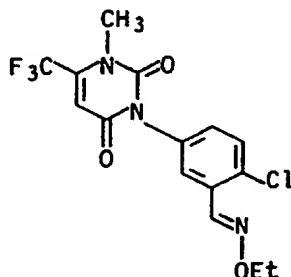


- Zu einer Suspension von 0,24 g 80-proz. Natriumhydrid in 550 ml
- 20 Dimethylformamid wurden bei Raumtemperatur 3 g N-(4-Chlor-3-ethoximinomethyl-phenyl)-N'-(1-ethoxycarbonyl-propen-2-yl)-harnstoff in 20 ml Dimethylformamid getropft und 3 h bei Raumtemperatur nachgerührt. Bei 10-15°C wurden 100 ml Wasser zugesetzt, mit
- 10-proz. HCl auf pH 5 gestellt, 30 min. bei 10-15°C nachgerührt.
- 25 Der ausgefallene Niederschlag wurde isoliert, mit Wasser gewaschen und getrocknet.
- Smp: >280°C.

Beispiel 3

3-[4-Chlor-3-(ethoximinomethyl)-phenyl]-2,4-dioxo-1-methyl-6-trifluoromethyl-1,2,3,4-tetrahydropyrimidin (Verb. 1.5)

5



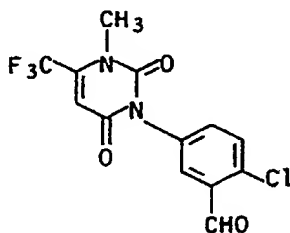
Zu einer Suspension von 137,5 g 3-(4-Chloro-3-ethoximinomethyl-phenyl)-2,4-dioxo-6-trifluormethyl-1,2,3,4-tetrahydropyrimidin und 57,8 g Kaliumcarbonat in 600 ml Dimethylformamid wurden 26,3 ml Methyljodid in 100 ml Dimethylformamid innerhalb 1h getropft, wobei die Temperatur auf 30°C stieg. Nach 20-stündigem Rühren wurden bei 5-10°C 700 ml Wasser zugetropft, der ausgefallene Niederschlag isoliert, mit Wasser und Petrolether gewaschen und getrocknet.
Smp.: 133-134°C.

15

Beispiel 4

3-(4-Chlor-3-formyl-phenyl)-2,4-dioxo-1-methyl-6-trifluormethyl-1,2,3,4-tetrahydropyrimidin (Verb. 1.1)

20



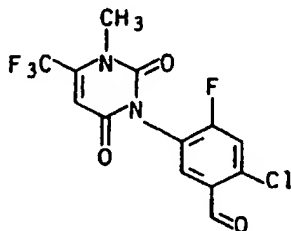
Zu einer Lösung von 1,9 g 3-(4-Chlor-3-(1,3-dioxolan-2-yl)-phenyl)-2,4-dioxo-1-methyl-6-trifluormethyl-1,2,3,4-tetrahydropyrimidin in 45 ml Eisessig wurden 5 ml Wasser gegeben. Nach 12 Std. Rühren bei ca. 20-25°C und noch 5 Std. bei 40-50°C rührte man 150 ml Wasser in die Mischung. Danach wurde der gebildete Niederschlag abgetrennt, mit Wasser und Petrolether gewaschen und getrocknet.
Smp.: 151-153°C.

25

Beispiel 5

3-[4-Chlor-6-fluor-3-formyl-phenyl]-2,4-dioxo-1-methyl-6-trifluormethyl-1,2,3,4-tetrahydropyrimidin (Verb. 1.67)

5



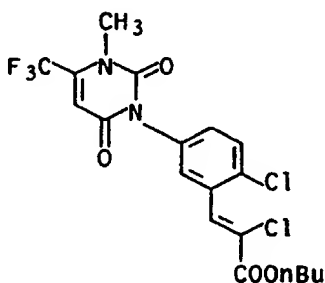
Zu einer Lösung von 58,5 g 3-[4-Chlor-6-fluor-3-(ethoximino-methyl)-phenyl]-2,4-dioxo-1-methyl-6-trifluormethyl-1,2,3,4-tetrahydropyrimidin in 350 ml Eisessig wurden 50 ml konzentrierte Salzsäure und 50 ml 37-proz. Formaldehydlösung gegeben und 2h am Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch eingeengt, der ölige Rückstand mit Wasser verrührt, der erhaltene kristalline Niederschlag isoliert, mit Wasser und Petrolether gewaschen und getrocknet.
Smp.: 172-174°C.

15

Beispiel 6

3-[4-Chlor-3-(2-chlor-2-butoxycarbonyl-ethen-1-yl)-phenyl]-2,4-dioxo-1-methyl-6-trifluormethyl-1,2,3,4-tetrahydropyrimidin (Verb. 1.15)

20



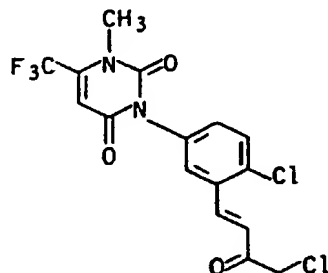
Zu einer Lösung von 4,4 g 3-[4-Chlor-3-(2-chlor-2-ethoxycarbonyl-ethen-1-yl)-phenyl]-2,4-dioxo-1-methyl-6-trifluormethyl-1,2,3,4-tetrahydropyrimidin in 50 ml n-Butanol wurden 50 ml einer Natrium-n-butanolat-Lösung in n-Butanol (hergestellt aus 0,3 g 80-proz. Natriumhydrid und 50 ml n-Butanol) gegeben und 5 h bei Raumtemperatur nachgerührt. Dann wurde bei 0-5°C mit 10-proz. Salzsäure neutralisiert und die erhaltene Lösung bei 0-5°C in

25

- 100 ml Wasser gerührt. Die wäßrige Phase wurde mit 100 ml Toluol extrahiert, die vereinigten organischen Phasen dreimal mit je 50 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingengt. Das erhaltene Öl wurde an Kieselgel chromatographiert (Dichlormethan), das daraus erhaltene Öl mit Petrolether verrührt. Der erhaltene Feststoff wurde abfiltriert, mit Petrolether nachgewaschen und getrocknet.
Smp.: 109-10°C.

10 Beispiel 7

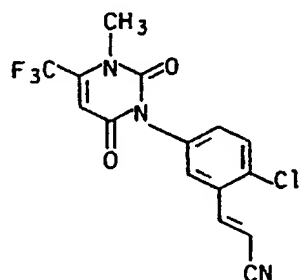
3-[4-Chlor-3-(4-chlor-3-oxo-but-1-enyl)-phenyl]-2,4-dioxo-1-methyl-6-trifluormethyl-1,2,3,4-tetrahydropyrimidin (Verb. 1.29).



- 15 Zu einer Lösung von 3,3 g 3-[4-Chlor-3-formyl-phenyl]-2,4-dioxo-1-methyl-6-trifluormethyl-1,2,3,4-tetrahydropyrimidin in 100 ml Methanol wurden 4,6 g Chloracetyl-methylen-triphenylphosphoran gegeben und 10 h bei Raumtemperatur nachgerührt. Der ausgefallene Niederschlag wurde isoliert, mit Petrolether gewaschen und
20 getrocknet.
Smp.: 188-189°C.

Beispiel 8

- 25 3-[4-Chlor-3-(2-cyano-ethenyl)-phenyl]-2,4-dioxo-1-methyl-6-trifluormethyl-1,2,3,4-tetrahydropyrimidin (Verb. 1.34)

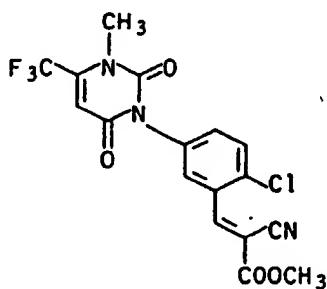


- 5 Zu einer Suspensi n von 1,8 g Diethyl-cyanomethylphosphonat und 1,5 g Kaliumcarbonat in 120 ml Dimethylformamid wurden 3,3 g 3-(4-Chlor-3-formyl-phenyl)-2,4-dioxo-1-methyl-6-trifluor-methyl-1,2,3,4-tetrahydropyrimidin in 30 ml Dimethylformamid getropft und 20 h bei Raumtemperatur nachgerührt. Dann wurden 150 ml Wasser zugegeben, der ausgefallene Niederschlag isoliert, mit Wasser und Petrolether gewaschen und getrocknet. Smp.: 263-265°C.

10 Beispiel 9

3-[4-Chlor-3-(2-cyano-2-methoxycarbonyl-ethenyl)-phenyl]-2,4-dioxo-1-methyl-6-trifluormethyl-1,2,3,4-tetrahydropyrimidin (Verb. 1.22)

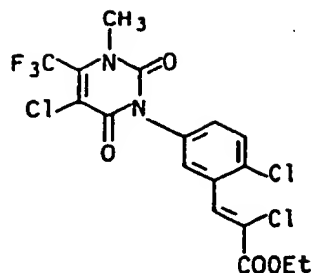
15



- 20 Zu einer Lösung von 3,3 g 3-(4-Chlor-3-formyl-phenyl)-2,4-dioxo-1-methyl-6-trifluormethyl-1,2,3,4-tetrahydropyrimidin in 100 ml Tetrahydrofuran wurden 0,97 ml Cyanessigsäuremethylester und 0,3 ml Piperidin gegeben. Nach 5 h Rühren bei Rückflußtemperatur wurden nochmals 0,97 ml Cyanessigsäuremethylester zugegeben und nochmals 5 h am Rückfluß gekocht. Das Reaktionsgemisch wurde eingeeengt, das erhaltene Öl wurde chromatographiert (Dichlor-methan). Der erhaltene Feststoff wurde mit Diisopropylether verrührt, isoliert, mit Petrolether gewaschen und getrocknet. Smp.: 187-188°C.

Beispiel 10

- 30 5-Chlor-3-[4-chlor-(2-chlor-2-ethoxycarbonyl-ethenyl)-phenyl]-2,4-dioxo-1-methyl-6-trifluormethyl-1,2,3,4-tetrahydropyrimidin (Verb. 1.42)



Zu einer Lösung von 4,4 g 3-[4-Chlor-3-(2-chlor-2-ethoxycarbonyl-ethenyl)-phenyl]-2,4-dioxo-1-methyl-6-trifluormethyl-1,2,3,4-tetrahydropyrimidin in 50 ml Eisessig wurden 1,5 g Sulfurylchlorid getropft. Es wurde 20 h bei Raumtemperatur, 12 h bei Rückfluß nachgerührt, wobei nochmals 2,6 ml Sulfurylchlorid in zwei Portionen zugegeben wurde. Das Reaktionsgemisch wurde eingeeengt, mit Wasser verrührt, der Niederschlag isoliert, mit Wasser und Petrolether gewaschen und getrocknet.

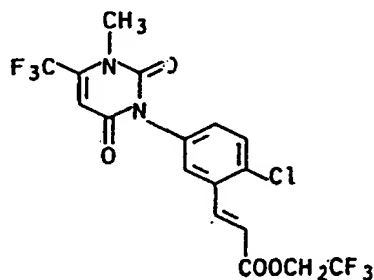
Smp.: 160-164°C.

10

Beispiel 11

3-[4-Chlor-3-(2-(2,2,2-trifluorethoxycarbonyl)-ethenyl)-phenyl]-2,4-dioxo-1-methyl-6-trifluormethyl-1,2,3,4-tetrahydropyrimidin (Verb. 1.85)

15



Eine Suspension von 5,0 g 3-[4-Chlor-3-iod-phenyl]-2,4-dioxo-1-methyl-6-trifluormethyl-1,2,3,4-tetrahydropyrimidin, 2,0 g 2,2,2-Trifluorethylacrylat, 0,5 mg Palladiumacetat, 1,1 g Natriumacetat in 50 ml Dimethylformamid wurde 4 h bei 120°C gerührt, dann wurde nochmals Palladiumacetat und 2,2,2-Trifluormethylacrylat zugegeben und weiter 2 h bei 120°C nachgerührt. Das erkaltete Reaktionsgemisch wurde in 200 ml Wasser gegeben, der Niederschlag isoliert, mit Petrolether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

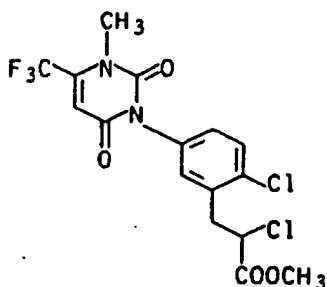
20

25

Smp.: 170-172°C.

Beispiel 12

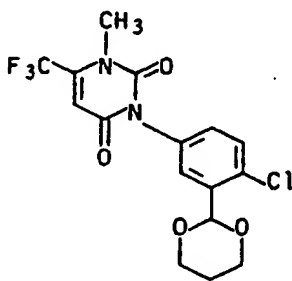
3-[4-Chlor-3-(2-chlor-2-methoxycarbonyl-ethyl)-phenyl]-2,4-dioxo-1-methyl-6-trifluormethyl-1,2,3,4-tetrahydropyrimidin (Verb. 1.86)



Es wurden 5,4 g tert.-Butylnitrit in 200 ml Acetonitril bei 0°C vorgelegt. Nacheinander gab man 30,1 g Acrylsäuremethylester und 5,9 g CuCl₂ zu. Dann wurde eine Lösung von 11,2 g 3-[3-Amino-4-chlorphenyl]-2,4-dioxo-1-methyl-6-trifluormethyl-1,2,3,4-tetrahydropyrimidin in 100 ml Acetonitril langsam zugetropft und die Mischung über Nacht bei 25°C gerührt. Zur Aufarbeitung wurde das Lösungsmittel bei vermindertem Druck abgezogen und der Rückstand an Kieselgel (Cyclohexan/Essigester 8:1) chromatographiert. Man erhielt die Titelverbindung als Öl.

Beispiel 13

3-[4-Chlor-3-(1,3-dioxan-2-yl)-phenyl]-2,4-dioxo-1-methyl-6-trifluormethyl-1,2,3,4-tetrahydropyrimidin (Verb. 2.1)



Eine Lösung von 3,5 g 3-[4-Chlor-3-formyl-phenyl]-2,4-dioxo-1-methyl-6-trifluormethyl-1,2,3,4-tetrahydropyrimidin, 0,8 g 1,3-Propandiol, 0,2 g p-Toluolsulfonsäure in 100 ml wasserfreiem Dichlormethan wurde 5 h am Wasserabscheider gekocht. Die Lösung wurde mit 10-proz. Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser

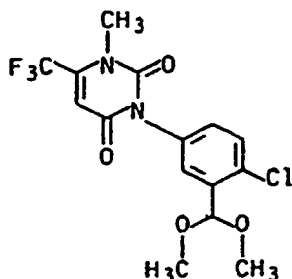
gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wurde an Kieselgel (Cyclohexan/Essigester 7:3) chromatographiert.
Smp.: 87-92°C.

5

Beispiel 14

3-[4-Chlor-3-dimethoxymethyl-phenyl]-2,4-dioxo-1-methyl-6-trifluormethyl-1,2,3,4-tetrahydropyrimidin (Verb. 2.22)

10



Zu einer gut gerührten Suspension von 136 g Montmorillonit-K10 in 700 ml wasserfreiem Toluol gab man 170 ml Trimethylorthoformiat und rührte 30 Minuten nach. Dann wurden 68,0 g 3-(4-Chlor-3-formyl-phenyl)-2,4-dioxo-1-methyl-6-trifluormethyl-1,2,3,4-tetrahydropyrimidin unter Eiskühlung zugetropft und der Ansatz über Nacht bei 25°C gerührt. Der Montmorillonit-K10 wurde abfiltriert und gut mit Toluol gewaschen. Von den vereinigten Filtraten wurde das Lösungsmittel, überschüssiger Orthoester und Ameisensäuremethylester bei vermindertem Druck abdestilliert. Das zurückbleibende Öl wurde mit Petrolether zur Kristallisation gebracht.

15

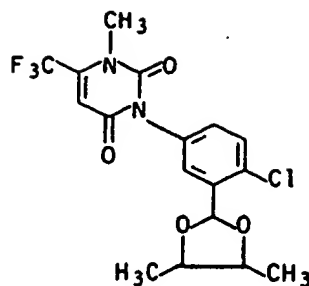
20

Smp.: 92-94°C.

Beispiel 15

25

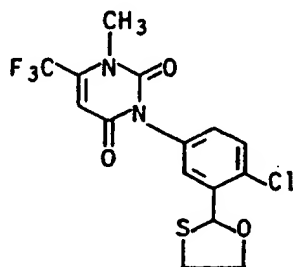
3-[4-Chlor-3-(4,5-dimethyl-1,3-dioxolan-2-yl)-phenyl]-2,4-dioxo-1-methyl-6-trifluormethyl-1,2,3,4-tetrahydropyrimidin (Verb. 2.17)



- 30 g 3-(4-Chlor-3-dimethoxymethyl-phenyl)-2,4-dioxo-1-methyl-6-trifluormethyl-1,2,3,4-tetrahydropyrimidin, 2,1 g 2,3-Dihydroxybutan und 0,3 g p-Toluolsulfonsäure wurden in 100 ml wasserfreiem Toluol gelöst und unter Wasserausschluß und Rühren 7 h unter Rückfluß gekocht. Zur Aufarbeitung wurde nacheinander mit Wasser und 10 %iger NaHCO_3 -Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft.
Smp.: 149-151°C.

10 Beispiel 16

3-[4-Chlor-3-(1,3-oxothiolan-2-yl)-phenyl]-2,4-dioxo-1-methyl-6-trifluormethyl-1,2,3,4-tetrahydropyrimidin (Verb. 2.32)

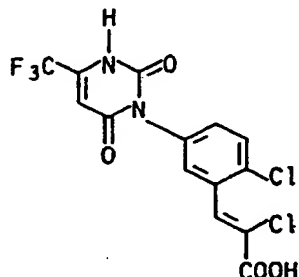


- 15 Eine Mischung von 3,0 g 3-(4-Chlor-3-formyl-phenyl)-2,4-dioxo-1-methyl-6-trifluormethyl-1,2,3,4-tetrahydropyrimidin, 0,8 g 2-Mercaptoethanol, 0,12 g Tellurtetrachlorid in 100 ml 1,2-Dichlorethan wurde 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Es wurden 0,2 g Natriumhydrogencarbonat zugegeben, gut durchgerührt und
20 abfiltriert. Der Niederschlag wurde mit Dichlormethan gewaschen, die vereinigten organischen Filtrate über Natriumsulfat getrocknet und eingeeengt. Der Rückstand wurde chromatographiert (Diethylether), in Toluol/Petrolether verrührt. Der erhaltene Kristalline Niederschlag wurde mit Petrolether gewaschen und
25 getrocknet.
Smp.: 168-170°C.

Beispiel 17

3-[4-Chlor-3-(2-carboxy-2-chlor-ethenyl)-phenyl]-2,4-dioxo-6-trifluormethyl-1,2,3,4-tetrahydropyrimidin (Verb. 1.41)

5

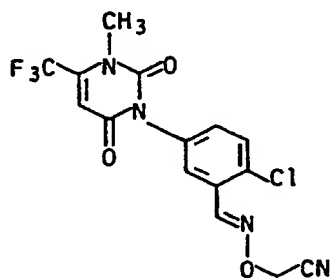


- In einer Suspension von 0,8 g Natriumhydroxid in 100 ml Ethanol wurden 4,4 g 3-[4-Chlor-3-(2-chlor-2-ethoxycarbonyl-ethenyl)-phenyl]-2,4-dioxo-6-trifluormethyl-1,2,3,4-tetrahydropyrimidin gegeben und 20 h bei Raumtemperatur nachgerührt.
- 10 Das Reaktionsgemisch wurde eingeeengt, der Rückstand in Wasser aufgenommen und mit 10-proz. HCl auf pH3 gestellt. Der ausgefallene Niederschlag wurde isoliert, mit Wasser und Petrolether gewaschen und im Vakuum getrocknet.
- Smp.: >250°C.

15

Beispiel 18

- 3-[4-Chlor-3-cyanomethoximinomethyl-phenyl]-2,4-dioxo-1-methyl-6-trifluormethyl-1,2,3,4-tetrahydropyrimidin (Verb. 1.53)
- 20



- Zu einer Suspension von 3,3 g 3-(4-Chlor-3-formyl-phenyl)-2,4-dioxo-1-methyl-6-trifluormethyl-1,2,3,4-tetrahydropyrimidin und 1,3 g Natriumcarbonat in 150 ml Toluol wurden 1,3 g O-Cyanomethylhydroxylamin-hydrochlorid gegeben und 20 h nachgerührt. Das Reaktionsgemisch wurde dreimal mit je 50 ml Wasser gewaschen,
- 25

über Natriumsulfat getrocknet und eingeengt. Der feste Rückstand wurde mit Petrolether verrührt, isoliert, mit Petrolether gewaschen und getrocknet.

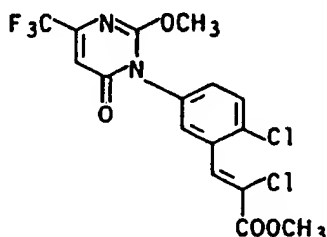
Smp.: 171-174°C.

5

Beispiel 19

3-[4-Chlor-3-(2-chlor-2-methoxycarbonyl-ethenyl)-phenyl]-2-methoxy-4-oxo-6-trifluormethyl-3,4-dihydropyrimidin (Verb. 3.1)

10



Zu einer Lösung von 2,2 g 2-Chlor-3-[4-chlor-3-(2-chlor-ethoxycarbonyl-ethenyl)-phenyl]-4-oxo-6-trifluormethyl-3,4-dihydropyrimidin in 40 ml Methanol wurden 0,9 g Natriummethanolatlösung (30-proz. in Methanol) in 10 ml Methanol getropft und 2 h bei Raumtemperatur nachgerührt. Der Niederschlag wurde isoliert, mit Wasser und Petrolether gewaschen und getrocknet.

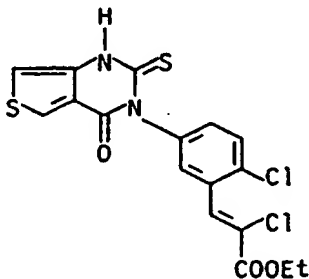
15

Smp.: 151-52°C.

Beispiel 20

20

3-[4-Chlor-3-(2-chlor-2-ethoxycarbonyl-ethenyl)-phenyl]-4-oxo-2-thioxo-1,2,3,4-tetrahydro-thieno[3,4-d]-pyrimidin (Verb. 1.90)



Zu einer Suspension von 0,11 g Natriumhydrid (80-proz.) in 50 ml Dimethylformamid wurden bei Raumtemperatur 1,8 g N-[4-Chlor-3-(2-chlor-2-ethoxycarbonyl-ethenyl)-phenyl]-N'-(4-methoxycarbonylthien-3-yl)-harnstoff in 10 ml Dimethylformamid gegeben

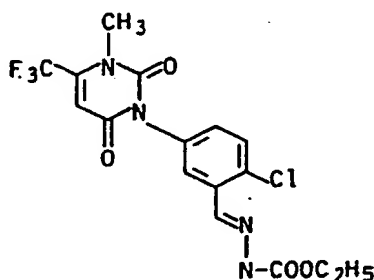
25

und 3 h bei Raumtemperatur und 8 h bei 50°C nachgerührt. Das Reaktionsgemisch wurde auf 10-15°C abgekühlt, mit 100 ml Wasser versetzt, mit 10%iger Salzsäure neutralisiert und 1 h nachgerührt. Der erhaltene Niederschlag wurde isoliert, in Dichlormethan gelöst. Die erhaltene Lösung zweimal mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingeeengt. Der Rückstand wurde mit Diisopropylether verrührt, isoliert und getrocknet.
Smp.: 278-280°C.

10 Beispiel 21

3-(4-Chlor-3-ethoxycarbonylhydrazonomethyl-phenyl)-2,4-dioxo-1-methyl-6-trifluormethyl-1,2,3,4-tetrahydropyrimidin (Verb. 1.91)

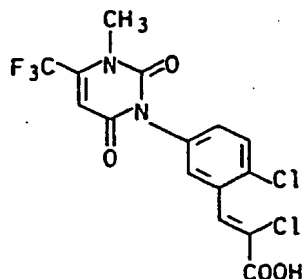
15



Zu einer Lösung von 3,3 g 3-[4-Chlor-3-formyl-phenyl]-2,4-dioxo-1-methyl-6-trifluormethyl-1,2,3,4-tetrahydropyrimidin und 0,1 g p-Toluolsulfonsäure in 150 ml Toluol wurden 1,0 g Hydrazincarbonsäureethylester gegeben. Nach 2 h wurde einmal mit Wasser gewaschen, die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet, eingeeengt, mit Petrolether verrührt. Der Niederschlag wurde isoliert, mit Petrolether gewaschen und getrocknet.
Smp.: 111-116°C.

25 Beispiel 22

3-[4-Chlor-3-(2-carboxy-2-chlor-ethenyl)-phenyl]-2,4-dioxo-1-methyl-6-trifluormethyl-1,2,3,4-tetrahydropyrimidin (Verb. 1.92)

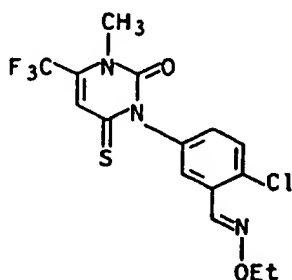


- 5 Zu einer Lösung von 4,7 g 3-[4-Chlor-3-(2-tert.-butoxycarbonyl-2-chlor-ethenyl-phenyl)-2,4-dioxo-1-methyl-6-trifluor-methyl-1,2,3,4-tetrahydropyrimidin in 25 ml Dichlormethan wurden bei 25°C 25 ml Trifluoressigsäure gegeben und es wurde 2 h nachgerührt. Das Reaktionsgemisch wurde eingeeengt, der ölige Rückstand mit Wasser verrührt, der Niederschlag isoliert, mit Wasser und Petrolether gewaschen und getrocknet.

Smp.: 216-217°C.

10 Beispiel 23

3-[4-Chlor-3-ethoximinomethyl-phenyl]-1-methyl-2-oxo-4-thioxo-6-trifluormethyl-1,2,3,4-tetrahydropyrimidin (Verb. 4.1)

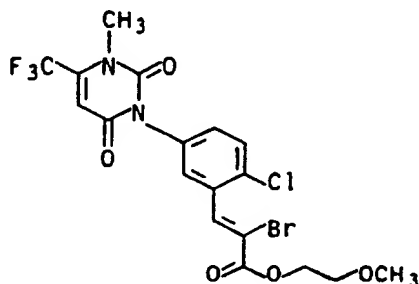


- 15 Zu einer Lösung von 3,8 g 3-[4-Chlor-3-ethoximinomethyl-phenyl]-2,4-dioxo-1-methyl-6-trifluormethyl-1,2,3,4-tetrahydropyrimidin in 100 ml Toluol wurden 2,4 g 2,4-Bis-(4-methoxyphenyl)-1,3-dithia-2,4-diphosphetan-2,4-disulfid (Lawessons Reagenz) gegeben und 10 h am Rückfluß nachgerührt. Nach Abkühlen
- 20 und Flashchromatographie (Kieselgel, Toluol) erhielt man einen festen Rückstand, der mit Petrolether verrührt, isoliert, mit Petrolether nachgewaschen und getrocknet wurde.
- Smp.: 129-130°C.

25 Beispiel 24

3-[3-(2-Brom-2-methoxyethoxycarbonyl-ethenyl)-4-chlor-phenyl]-2,4-dioxo-1-methyl-6-trifluormethyl-1,2,3,4-tetrahydropyrimidin (Verb. 1.104)

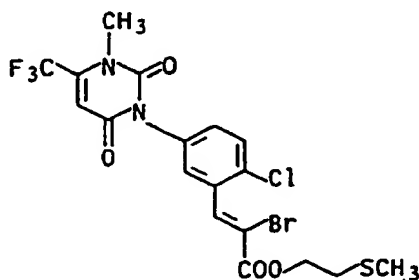
30



Zu einer Lösung von 2,27 g 3-[3-(2-Brom-2-carboxy-ethenyl)-4-chlor-phenyl]-2,4-dioxo-1-methyl-6-trifluormethyl-1,2,3,4-tetrahydropyrimidin und 0,76 g Kaliumcarbonat in Dimethylformamid wurden 0,52 ml Methoxyethylbromid gegeben und die erhaltene Lösung 17 h nachgerührt. Dann wurden 100 ml Wasser zugegeben, die wäßrige Phase zweimal mit je 100 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden dreimal mit je 50 ml Wasser gewaschen über Natriumsulfat getrocknet und eingengt. Nach Flash-Chromatographie (Dichlormethan → Dichlormethan/Ethylacetat 9:1) erhielt man die Titelverbindung als Öl.

Beispiel 25

3-[3-(2-Brom-2-ethylthioethoxycarbonyl-ethenyl)-4-chlor-phenyl]-2,4-dioxo-1-methyl-6-trifluoromethyl-1,2,3,4-tetrahydropyrimidin (Verb. 1.105)

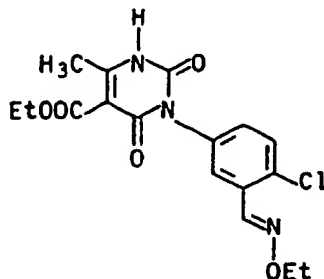


Zu einer Lösung von 0,58 g 2-Ethyl-mercapto-ethanol und 0,56 g Triethylamin in 30 ml Tetrahydrofuran wurden 2,36 g 3-[3-(2-Brom-2-chlorcarbonyl-ethenyl)-4-chlor-phenyl]-2,4-dioxo-1-methyl-6-trifluormethyl-1,2,3,4-tetrahydropyrimidin in 20 ml Tetrahydrofuran getropft und 5 h nachgerührt. Es wurden 100 ml Wasser zugegeben und die wäßrige Phase zweimal mit je 100 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden dreimal mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingengt. Der feste Rückstand wurde mit Diisopropylether verrührt, entfernt, mit Diisopropylether und Petrolether nachgewaschen und getrocknet.

Smp.: 118-120°C.

5 Beispiel 26

3-(4-Chlor-3-ethoximinomethyl-phenyl)-2,4-dioxo-5-ethoxy-carbonyl-6-methyl-1,2,3,4-tetrahydropyrimidin



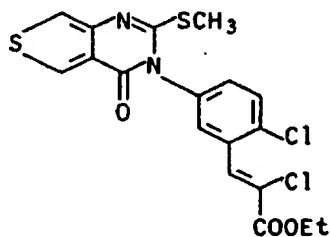
- 10 Zu einer Lösung von 7 g N-(4-Chlor-3-ethoximinomethyl-phenyl)-
-3-amino-2-ethoxycarbonyl-crotonamid und 4,8 g Pyridin, 250 ml
Dichlormethan wurden 1,8 ml Chlorameisensäuretrichlormethylester
in 10 ml Dichlormethan getropft. Nach 15 h Rühren wurden nochmals
0,8 ml Chlorameisensäuretrichlormethylester zugegeben. Nach 2 d
15 Rühren bei 25°C und 3 h am Rückfluß wurde das Reaktionsgemisch
dreimal mit 150 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat
getrocknet und eingeengt. Man erhielt nach Chromatographie
(Dichlormethan - Ethylacetat) die Titelverbindung.
Smp.: 232-234°C.

20

Beispiel 27

3-[4-Chlor-3-(2-chlor-2-ethoxycarbonyl-ethenyl)-phenyl]-2-methyl-thio-4-oxo-3,4-dihydro-thieno-[3,4-d]-pyrimidin (Verb. 3.2)

25



- Zu einer Lösung von 0,8 g 3-[4-Chlor-3-(2-chlor-2-ethoxy-carbonyl-ethenyl)-phenyl]-4-oxo-2-thio-1,2,3,4-tetrahydro-thieno-[3,4-d]-pyrimidin und 0,27 g Kaliumcarbonat in 40 ml Dimethylformamid wurden 0,28 g Methyljodid in 5 ml Dimethyl-
30 formamid gegeben. Nach 2 d Nachrühren wurde auf 10°C gekühlt,

80 ml Wasser zugegeben, 2 h nachgerührt. Der entstandene Niederschlag wurde entfernt, mit Wasser gewaschen und getrocknet.
Smp.: 142-145°C.

- 5 In Analogie zu den in den Beispielen beschriebenen Methoden wurden weitere Verbindungen dargestellt. Diese sind zusammen mit den in den Beispielen bereits beschriebenen in den folgenden Tabellen zusammen mit ihrem Schmelzpunkt aufgeführt.

10

15

20

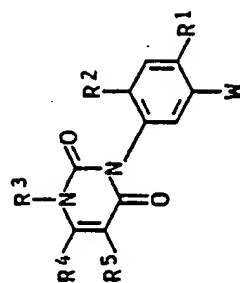
25

30

35

40

Wirkstofftabelle 1



Nr.	R1	R2	R3	R4	R5	W	Smp [°C]
1.1	Cl	H	CH3	CF3	H	CHO	151-153
1.2	Cl	H	H	CF3	H	CH=N-OCH3	207-208
1.3	Cl	H	CH3	CF3	H	CH=N-OCH3	140-141
1.4	Cl	H	H	CF3	H	CH=N-OC2H5	221-223
1.5	Cl	H	CH3	CF3	H	CH=N-OC2H5	132-134
1.6	Cl	H	C2H5	CF3	H	CH=N-OC2H5	121-122
1.7	Cl	H	CH2CH=CH2	CF3	H	CH=N-OC2H5	113-114
1.8	Cl	H	CH2C≡CH	CF3	H	CH=N-OC2H5	151-152
1.9	Cl	H	CH2C6H5	CF3	H	CH=N-OC2H5	164-165
1.10	Cl	H	H	CF3	H	CH=CCl-COOC2H5	202-206
1.11	Cl	H	CH3	CF3	H	CH=CCl-COOC2H5	159-160
1.12	Cl	H	CH3	CF3	H	CH=CCl-COOCH3	160-161

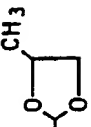

Wirkstofftabelle 1 (Fortsetzung)

Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	W	Smp [°C]
1.13	Cl	H	CH ₃	CF ₃	H	CH=CCl-COOlC ₃ H ₇	159-160
1.14	Cl	H	CH ₃	CF ₃	H	CH=CCl-COOnC ₃ H ₇	130-131
1.15	Cl	H	CH ₃	CF ₃	H	CH=CCl-COOnC ₄ H ₉	109-110
1.16	Cl	H	CH ₃	CF ₃	H	CH=CCl-COotC ₄ H ₉	154-155
1.17	Cl	H	CH ₃	CF ₃	H	CH=CBR-COOCH ₃	162-163
1.18	Cl	H	CH ₃	CF ₃	H	CH=CBR-COOC ₂ H ₅	147-148
1.19	Cl	H	CH ₃	CF ₃	H	CH=CBR-COOlC ₃ H ₇	153-154
1.20	Cl	H	CH ₃	CF ₃	H	CH=CBR-COotC ₄ H ₉	150-151
1.21	Cl	H	CH ₃	CF ₃	H	CH=Cl-COOCH ₃	178-179
1.22	Cl	H	CH ₃	CF ₃	H	CH=C(CN)-COOCH ₃	187-188
1.23	Cl	H	CH ₃	CF ₃	H	CH=C(CH ₃)-COOCH ₃	159-160
1.24	Cl	H	CH ₃	CF ₃	H	CH=C(CH ₃)-COOC ₂ H ₅	öl
1.25	Cl	H	CH ₃	CF ₃	H	CH=C(CH ₃)-CHO	154-155
1.26	Cl	H	CH ₃	CF ₃	H	CH=CH-CO-CH ₃	227-228
1.27	Cl	H	CH ₃	CF ₃	H	CH=CH-CO-lC ₃ H ₇	135-136
1.28	Cl	H	CH ₃	CF ₃	H	CH=CH-CO-4Cl-C ₆ H ₄	246-247
1.29	Cl	H	CH ₃	CF ₃	H	CH=CH-CO-CH ₂ Cl	188-189
1.30	Cl	H	CH ₃	CF ₃	H	CH=CH-CO-CH ₂ OCH ₃	189-190

Wirkstofftabelle 1 (Fortsetzung)

Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	W	Smp [°C]
1.31	Cl	H	CH ₃	CF ₃	H	CH=CH-CO-CH ₂ OC ₂ H ₅	184-185
1.32	Cl	H	CH ₃	CF ₃	H	CH=CH-CO-CHCl ₂	181-182
1.33	Cl	H	CH ₃	CF ₃	H	CH=CH-CO-CH(OC ₂ H ₅) ₂	118-119
1.34	Cl	H	CH ₃	CF ₃	H	CH=CH-CN	263-265 (9:1)b)
1.35	Cl	H	CH ₃	CF ₃	H	CH=CH-CH=C(CH ₃)-COOC ₂ H ₅	229-231 (1:2)b)
1.36	Cl	H	C ₂ H ₅	CF ₃	H	CH=CCl-COOC ₂ H ₅	137-138
1.37	Cl	H	CH ₂ CH=CH ₂	CF ₃	H	CH=CCl-COOC ₂ H ₃	134-135
1.38	Cl	H	CH ₂ C≡CH	CF ₃	H	CH=CCl-COOC ₂ H ₃	158-159
1.39	Cl	H	CH ₂ CN	CF ₃	H	CH=CCl-COOC ₂ H ₃	150-151
1.40	Cl	H	CH ₂ COOC ₂ H ₅	CF ₃	H	CH=CCl-COOC ₂ H ₃	179-180
1.41	Cl	H	H	CF ₃	H	CH=CCl-COOH	>250
1.42	Cl	H	CH ₃	CF ₃	Cl	CH=CCl-COOC ₂ H ₅	160-164
1.43	Cl	H	CH ₃	CF ₃	H	CH=N-OH	94- 98
1.44	Cl	H	CH ₃	CF ₃	H	CH=N-O-n-C ₃ H ₇	87- 88
1.45	Cl	H	CH ₃	CF ₃	H	CH=N-OCH ₂ CH=CH ₂	82- 83
1.46	Cl	H	CH ₃	CF ₃	H	CH=N-O-n-C ₄ H ₉	83- 84
1.47	Cl	H	CH ₃	CF ₃	H	CH=N-O-1-C ₄ H ₉	96- 97
1.48	Cl	H	CH ₃	CF ₃	H	CH=N-O(CH ₂) ₂ CH(CH ₃) ₂	77- 79

Wirkstofftabelle 1 (Fortsetzung)

Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	W	Smp [°C]
1.49	Cl	H	CH ₃	CF ₃	H	CH=N-O-n-C ₆ H ₁₃	75-76
1.50	Cl	H	CH ₃	CF ₃	H	CH=N-OCH ₂ -CCl=CH ₂	108-110
1.51	Cl	H	CH ₃	CF ₃	H	CH=N-O(CH ₂) ₂ -CCl=CH ₂	127-129a)
1.52	Cl	H	CH ₃	CF ₃	H	CH=N-OCH ₂ CH=CH-CH ₂ OtC ₄ H ₉	86-88
1.53	Cl	H	CH ₃	CF ₃	H	CH=N-O-CH ₂ CN	171-174
1.54	Cl	H	CH ₃	OC ₂ H ₅	H	CH=N-OC ₂ H ₅	115-118
1.55	Cl	H	CH ₃	CF ₃	H	CH=N-OCH(CH ₃)COOC ₂ H ₅	öl
1.56	Cl	H	CH ₃	CF ₃	H	CH=N-OCH ₂ -cyclo-C ₆ H ₁₁	111-113
1.57	Cl	H	CH ₃	CF ₃	H	CH=N-O- 	96-98
1.58	Cl	H	CH ₃	CF ₃	H	CH=N-O-CH ₂ - 	105-107
1.59	Cl	H	CH ₃	CF ₃	H	CH=N-O-CH ₂ -4Cl-C ₆ H ₄	117-121
1.60	Cl	H	CH ₃	CF ₃	H	CH=N-O-(CH ₂) ₂ -2F-C ₆ H ₄	95-98
1.61	Cl	H	CH ₃	CF ₃	H	CH=N-O(CH ₂) ₂ -CH=CH-4Cl-C ₆ H ₄	139-140 (8:2)b)
1.62	Cl	H	CH ₃	CF ₃	H	CH=N-O-(CH ₂) ₃ -C≡C-4F-C ₆ H ₄	130-131
1.63	Cl	H	H	CF ₂ Cl	H	CH=CCl-CO ₂ C ₂ H ₅	182-183

Wirkstofftabelle 1 (Fortsetzung)

Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	W	Smp [°C]
1.64	Cl	H	CH ₃	CF ₂ Cl	H	CH=CCl-COOC ₂ H ₅	111-113
1.65	Cl	H	H	CH ₃	CH ₃	CH=CCl-COOC ₂ H ₅	236-238
1.66	Cl	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH=CCl-COOC ₂ H ₅	193-194
1.67	Cl	F	CH ₃	CF ₃	H	CHO	172-174
1.68	Cl	F	CH ₃	CF ₃	H	CH=N-OCH ₃	135-137 (85:15)b)
1.69	Cl	F	H	CF ₃	H	CH=N-OC ₂ H ₅	175-178
1.70	Cl	F	CH ₃	CF ₃	H	CH=N-OC ₂ H ₅	103-105
1.71	Cl	F	CH ₃	CF ₃	H	CH=CBrr-COOCH ₃	125-126
1.72	Cl	F	CH ₃	CF ₃	H	CH=CBrr-COOC ₂ H ₅	115-117
1.73	Cl	F	CH ₃	CF ₃	H	CH=CCl-COOCH ₃	116-117
1.74	Cl	F	CH ₃	CF ₃	H	CH=CCl-COOC ₂ H ₅	133-134
1.75	Cl	H	H	CH ₃	H	CH=N-OC ₂ H ₅	>280
1.76	Cl	H	H	CF ₂ Cl	H	CH=N-OC ₂ H ₅	65- 67
1.77	Cl	H	CH ₃	CH ₃	H	CH=N-OC ₂ H ₅	111-112
1.78	Cl	H	CH ₃	CF ₂ Cl	H	CH=N-OC ₂ H ₅	108-109
1.79	Cl	H	H	-(CH ₂) ₄ -	-(CH ₂) ₄ -	CH=CCl-COOC ₂ H ₅	218-220
1.80	Cl	H	H	-(CH ₂) ₄ -	-(CH ₂) ₄ -	CH=CH-COOCH ₃	261-276
1.81	Cl	H	CH ₃	-(CH ₂) ₄ -	-(CH ₂) ₄ -	CH=CCl-COOC ₂ H ₅	169-170

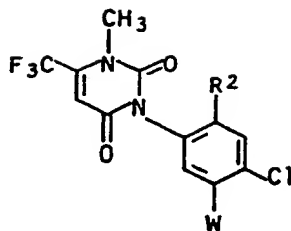
Wirkstofftabelle 1 (Fortsetzung)

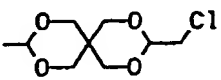
Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	W	Smp [°C]
1.82	Cl	H	H	-(CH=CH) 2-	-(CH=CH) 2-	CH=CCl-COOC ₂ H ₅	245-246
1.83	Cl	H	CH ₃	-(CH=CH) 2-	-(CH=CH) 2-	CH=CCl-COOC ₂ H ₅	204-205
1.84	Cl	H	H	CF ₃	H	1,3-Dioxolan-2-yl	180-182
1.85	Cl	H	CH ₃	CF ₃	H	CH=CH-COOC ₂ H ₅	170-172
1.86	Cl	H	CH ₃	CF ₃	H	CH ₂ -CH(Cl)-COOCH ₃	81
1.87	Cl	H	H	C ₆ H ₅	H	CH=N-OEt	198-200
1.88	Cl	H	CH ₃	C ₆ H ₅	H	CH=N-OEt	173-175
1.89	Cl	H	H	=CHSCH=		CH=CCl-COOEt	278-280
1.90	Cl	H	CH ₃	CF ₃	H	CH=N-NH-COOEt	111-116
1.91	Cl	H	CH ₃	CF ₃	H	CH=N-NH-CH=C(CN)-COOCH ₃	219-221
1.92	Cl	H	CH ₃	CF ₃	H	CH=CCl-COOH	216-217
1.93	Cl	H	CH ₃	CF ₃	H	CH=CBrr-COOH	193-195
1.94	Cl	H	H	4OCH ₃ -C ₆ H ₄	H	CH=N-OC ₂ H ₅	246-247
1.95	Cl	H	H	4Cl-C ₆ H ₄	H	CH=N-OC ₂ H ₅	270-272
1.96	Cl	H	CH ₃	4OCH ₃ -C ₆ H ₄	H	CH=N-OC ₂ H ₅	157-159
1.97	Cl	H	CH ₃	4Cl-C ₆ H ₄	H	CH=N-OC ₂ H ₅	193-195
1.98	Cl	H	H	C ₆ H ₅	COOCH ₃	CH=N-OC ₂ H ₅	225-232
1.99	Cl	H	CH ₃	C ₆ H ₅	COOCH ₃	CH=N-OC ₂ H ₅	166-168

Wirkstofftabelle 1 (Fortsetzung)

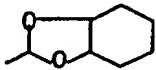
Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	W	Smp [°C]
1.100	Cl	H	H	CH ₃	COOC ₂ H ₅	CH=N-OC ₂ H ₅	232-234
1.101	Cl	H	CH ₃	CH ₃	COOC ₂ H ₅	CH=N-OC ₂ H ₅	105
1.102	Cl	H	CH ₃	CF ₃	H	CH=CBR-COOCH ₂ C≡CH	128-130
1.103	Cl	H	CH ₃	CF ₃	H	CH=CBR-COOCH ₂ COOCH ₃	152-154
1.104	Cl	H	CH ₃	CF ₃	H	CH=CBR-COO(CH ₂) ₂ OCH ₃	61
1.105	Cl	H	CH ₃	CF ₃	H	CH=CBR-COO(CH ₂) ₂ SC ₂ H ₅	118-120
1.106	Cl	H	CH ₃	CF ₃	H	CH=CBR-COOCH ₂ C ₆ H ₅	178-179
1.107	Cl	H	CH ₃	CF ₃	H	CH=CBR-COO-N=C(CH ₃) ₂	155-156
1.108	Cl	H	CH ₃	CF ₃	H	CH=CBR-CO-N-morpholino	159-160
1.109	Cl	H	CH ₃	CF ₃	H	CH=CCl-CO-CH ₃	157-158
1.110	Cl	F	CH ₃	CF ₃	H	CH=C(CH ₃)-CHO	52- 55
1.111	Cl	H	H	OC ₂ H ₅	H	CH=N-OC ₂ H ₅	>260
1.112	Cl	H	H	CH ₃	H	CH=CHCOOC ₂ H ₅	213-215
1.113	Cl	H	H	CF ₃	H	C(CH ₃)=N-OC ₂ H ₅	157-159
1.114	Cl	H	CH ₃	CF ₃	H	C(CH ₃)=N-OC ₂ H ₅	96- 98
1.115	Cl	H	H	SC ₂ H ₅	H	CH=N-OC ₂ H ₅	212-215
1.116	Cl	H	CH ₃	CF ₃	H	CH=N-OCCH ₂ -CH(CH ₃)-OH	89- 96

Wirkstofftabelle 2



Nr.	R ²	W	Smp.
2.1	H	1,3-Dioxan-2-yl	87- 92
2.2	H	5,5-Dimethyl-1,3-dioxan-2-yl	120-123
2.3	H	5-Methoxy-5-methyl-1,3-dioxan-2-yl	192-196
2.4	H	5-Cyclohexyloxy-5-methyl-1,3-dioxan-2-yl	64- 68 ^{b)}
2.5	H	5,5-(Diethoxycarbonyl)-1,3-dioxan-2-yl	65- 68
2.6	H		201-204
2.7	H	5-Cyclohexyl-5-methyl-1,3-dioxan-2-yl	87- 91 (2:1) ^{b)}
2.8	H	5-Butyl-5-ethyl-1,3-dioxan-2-yl	55- 58 (1:1) ^{b)}
2.9	H	5-Methyl-5-phenyl-1,3-dioxan-2-yl	95- 98 (2:1) ^{b)}
2.10	H	4-Methoxycarbonyl-5-methyl-1,3-dioxolan-2-yl	61 (1:1) ^{b)}
2.11	H	4-Methoxycarbonyl-4-methyl-1,3-dioxolan-2-yl	61 (1:1) ^{b)}
2.12	H	4-Ethoxycarbonyl-4-methyl-1,3-dioxolan-2-yl	61 (1:1) ^{b)}
2.13	H	4-Methyl-1,3-dioxolan-2-yl	61 (1:1) ^{b)}
2.14	H	4-n-Propyl-1,3-dioxolan-2-yl	61 (1:1) ^{b)}
2.15	H	4-Vinyl-1,3-dioxolan-2-yl	61 (1:1) ^{b)}
2.16	H	2-Ethyl-1,3-dioxolan-2-yl	61 (1:1) ^{b)}
2.17	H	4,5-Dimethyl-1,3-dioxolan-2-yl	149-151 ^{c)}

Wirkstofftabelle 2 (F rtsetzung)

Nr.	R ²	W	Smp.
2.18	H		öl (1:1) ^{b)}
2.19	H	4-tert.-Butyl-1,3-dioxolan-2-yl	öl (1:1) ^{b)}
2.20	H	4,4,5-Trimethyl-1,3-dioxolan-2-yl	öl (1:1) ^{b)}
2.21	H	4-Trichlormethyl-1,3-dioxolan-2-yl	114-116 (6:4) ^{b)}
2.22	H	Dimethoxymethyl	92- 94
2.23	H	4-i-Butoxycarbonyl-4-methyl-1,3-dioxolan-2-yl	öl (1:1) ^{b)}
2.24	H	4-n-Butoxycarbonyl-4-methyl-1,3-dioxolan-2-yl	öl (1:1) ^{b)}
2.25	F	4-n-Butoxycarbonyl-4-methyl-1,3-dioxolan-2-yl	öl (1:1) ^{b)}
2.26	F	4-Methyl-1,3-dithiolan-2-yl	67- 69 (1:1) ^{b)}
2.27	H	1,3-Dioxolan-2-yl	58- 60
2.28	H	Di-(2-chlor-ethoxy)-methyl	öl
2.29	H	1,3-Dithian-2-yl	176-177
2.30	H	1,3-Dithiolan-2-yl	177-178
2.31	H	4-Methyl-1,3-dithiolan-2-yl	115-118 (1:1) ^{b)}
2.32	H	1,3-Oxathiolan-2-yl	168-170
2.33	H	Diethoxymethyl	öl
2.34	H	1,3-Oxathian-2-yl	öl
2.35	H	4-Methyl-1,3-dithian	öl (9:1) ^{b)}
2.36	H	Di-n-propoxy-methyl	öl
2.37	H	4-Methyl-1,3-oxathiolan-2-yl	öl (7:3) ^{b)}

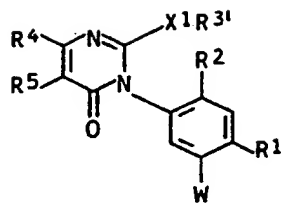
Bemerkung:

a) enthält noch 15 % isomeres Allyloxim

b) Isomerengemisch

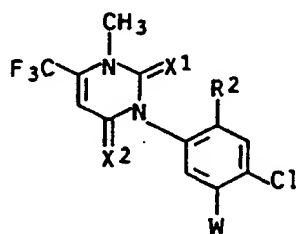
c) trans-Isomer

Wirkstofftabelle 3



Nr.	R1	R2	R31	X1	R4	R5	W	Smp
3.1	Cl	H	CH ₃	O	CF ₃	H	CH=CCl-COOCH ₃	151-152
3.2	Cl	H	CH ₃	S	=CH-S-CH=		CH=CCl-COOC ₂ H ₅	142-145

Wirkstofftabelle 4



Nr.	X1	X2	R2	W	Smp
4.1	O	S	H	CH=N-OC ₂ H ₅	129-130
4.2	O	S	H	CH=CCl-COOC ₂ H ₅	129-132

Diejenigen Verbindungen, die als Öle anfielen, konnten mit Hilfe ihrer IR-Daten eindeutig charakterisiert werden, diese sind in der folgenden Tabelle angegeben.

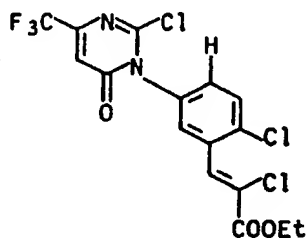
5	Verb. Nr.	Charakteristische IR-Daten / cm^{-1} (Film)
10	1.24	$\nu = 1731, 1685, 1474, 1372, 1272, 1231, 1185, 1152, 1069, 1050$
	1.55	$\nu = 1750, 1732, 1685, 1469, 1372, 1272, 1232, 1185, 1148, 1049$
	1.70	$\nu = 1736, 1691, 1492, 1408, 1369, 1271, 1185, 1151, 1069, 1050$
15	1.86	$\nu = 1747, 1730, 1685, 1479, 1373, 1274, 1258, 1237, 1185, 1150$
	2.10	$\nu = 1758, 1732, 1684, 1480, 1373, 1273, 1233, 1186, 1150, 1104$
	2.11	$\nu = 1731, 1685, 1476, 1373, 1272, 1233, 1185, 1150, 1070, 1047$
25	2.12	$\nu = 1731, 1686, 1476, 1373, 1272, 1233, 1185, 1151, 1070, 1047$
	2.13	$\nu = 1730, 1685, 1476, 1373, 1272, 1232, 1186, 1151, 1070, 1044$
	2.14	$\nu = 1731, 1683, 1475, 1372, 1271, 1232, 1185, 1150, 1070, 1044$
30	2.15	$\nu = 1730, 1685, 1475, 1372, 1271, 1232, 1185, 1151, 1070, 1046$
	2.16	$\nu = 1730, 1685, 1476, 1372, 1272, 1232, 1186, 1151, 1070, 1045$
40		

Verb. Nr.	Charakteristische IR-Daten / cm^{-1} (Film)
5	2.18 $\nu=$ 1731, 1686, 1474, 1371, 1271, 1231, 1185, 1151, 1091, 1046
	2.19 $\nu=$ 1731, 1686, 1478, 1372, 1271, 1232, 1185, 1151, 1070, 1044
10	2.20 $\nu=$ 1731, 1686, 1474, 1371, 1271, 1231, 1185, 1151, 1102, 1045
	2.23 $\nu=$ 1732, 1687, 1474, 1373, 1272, 1185, 1151, 1047
15	2.24 $\nu=$ 1731, 1686, 1476, 1373, 1272, 1233, 1185, 1151, 1047
	2.25 $\nu=$ 1736, 1691, 1497, 1370, 1273, 1213, 1185, 1151, 1084, 1069
20	2.28 $\nu=$ 1730, 1684, 1475, 1373, 1272, 1233, 1185, 1152, 1072, 1046
	2.33 $\nu=$ 1731, 1686, 1474, 1372, 1272, 1231, 1185, 1151, 1070, 1049
25	2.34 $\nu=$ 1731, 1686, 1477, 1372, 1272, 1241, 1184, 1148, 1072, 1047
	2.35 $\nu=$ 1731, 1685, 1478, 1372, 1271, 1257, 1184, 1149, 1045
30	2.36 $\nu=$ 1732, 1688, 1474, 1371, 1279, 1231, 1185, 1151, 1070, 1045
	2.37 $\nu=$ 1732, 1685, 1476, 1372, 1271, 1234, 1184, 1148, 1070, 1043

Vorprodukte:

Vorprodukt Beispiel 1

- 5 2-Chlor-3-[4-chlor-3-(2-chlor-2-ethoxycarbonyl-ethenyl)-phenyl]-
-4-oxo-6-trifluormethyl-3,4-dihydropyrimidin



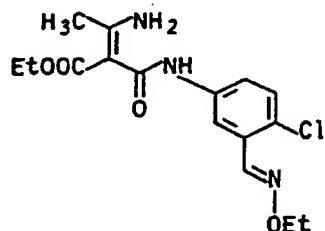
- 10 Zu 12,6 g 3-[4-Chlor-3-(2-chlor-2-ethoxycarbonyl-ethenyl)-
phenyl]-2,4-dioxo -6-trifluormethyl-1,2,3,4-tetrahydropyrimidin
wurden 13,8 ml Phosphoroxitrichlorid getropft und 2 h bei Raum-
temperatur nachgerührt. Anschließend wurden 2,1 ml Dimethyl-
formamid zugegeben und 15 h bei 110-115°C nachgerührt. Das
15 Reaktionsgemisch wurde im Vakuum eingeengt, in 150 ml Eiswasser
gegeben und zweimal mit je 100 ml Dichlormethan extrahiert. Die
vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser, 10-proz.
Natriumhydrogencarbonat und nochmals mit Wasser gewaschen, über
Natriumsulfat getrocknet und eingeengt. Das erhaltene Öl wurde
Flash-chromatographiert (Dichlormethan), der daraus erhaltene
kristalline Feststoff mit Petrolether verrührt, entfernt, mit
20 wenig Petrolether nachgewaschen und getrocknet.
Smp.: 114-115°C.

Vorprodukt Beispiel 2

- 25 Umsetzung von 4-Chlor-3-ethoximino-phenylisocyanat mit 3-Amino-
crotonsäure-ethylester

- 30 Zu einer Lösung von 14,2 g 3-Amino-crotonsäureethylester in
450 ml Toluol wurden bei Rückfluß 22,5 g 4-Chlor-3-ethoximino-
phenylisocyanat in 100 ml Toluol getropft und das Reaktions-
gemisch 4 h am Rückfluß und 2 d bei Raumtemperatur nachgerührt.

Man erhielt durch Entfernen und Trocknen des entstandenen Niederschlags N-(4-Chlor-3-ethoximinomethyl-phenyl)-2-amino-2-ethoxycarbonyl-crot namid

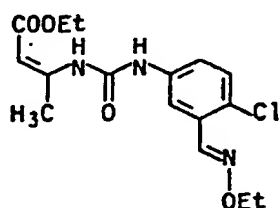


Smp.: 152-153°C

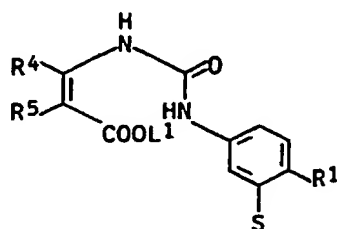
- 5 Das Filtrat wurde eingengt und der Rückstand chromatographiert (Dichlormethan). Nach Verreiben mit kaltem Petrolether, Entfernen und Trocknen erhielt man N-(4-Chlor-3-ethoximinomethyl-phenyl)-N'-(1-ethoxycarbonyl-propen-2-yl)-harnstoff.

Smp.: 126-127°C.

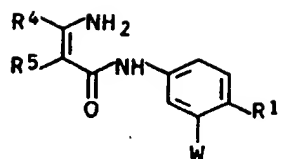
10



Auf die gleiche Weise wurden folgende Vorstufen hergestellt:



Nr.	L1	R1	R4	R5	W	Smp.
II.1	C ₂ H ₅	Cl	CH ₃	H	CH=N-OC ₂ H ₅	126-127
II.2	C ₂ H ₅	Cl	CH ₃	H	CH=CCl-COOC ₂ H ₅	136-137
II.3	CH ₃	Cl	H	COOCH ₃	CH=CCl-COOC ₂ H ₅	198-200
II.4	C ₂ H ₅	Cl	-(CH ₂) ₄ -		CH=CCl-COOC ₂ H ₅	129-131
II.5	C ₂ H ₅	Cl	-(CH=CH) ₂ -		CH=CCl-COOC ₂ H ₅	141-142
II.6	C ₂ H ₅	Cl	CH ₃	CH ₃	CH=CCl-COOC ₂ H ₅	127-130
II.7	C ₂ H ₅	Cl	OC ₂ H ₅	H	CH=N-OC ₂ H ₅	öl
II.8	C ₂ H ₅	Cl	SC ₂ H ₅	H	CH=N-OC ₂ H ₅	103-105

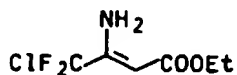


Nr.	R1	R4	R5	W	Smp.
VIII.1	Cl	CH ₃	COOC ₂ H ₅	CH=CCl-COOC ₂ H ₅	160-161
VIII.2	Cl	CH ₃	COOC ₂ H ₅	CH=N-OC ₂ H ₅	153-154
VIII.3	Cl	Ph	COOCH ₃	CH=N-OC ₂ H ₅	öl
VIII.4	Cl	SC ₂ H ₅	COOC ₂ H ₅	CH=N-OC ₂ H ₅	151-153

Vorprodukte Beispiel 3

3-Amino-4-chlor-4,4-difluor-crotonsäureester

5



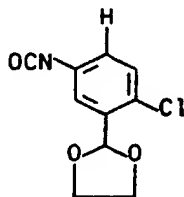
10 In 4-Chlor-4,4-difluor-acetessigesterethylester wurde bei 60°C Ammoniak bis zur Sättigung eingeleitet und 5 h bei 70°C nachgerührt, anschließend wurde innerhalb einer Stunde nochmals Ammoniak eingegast und erneut 2 h bei 70°C nachgerührt. Man erhielt das Produkt nach Destillation über eine 10 cm Vigreuxkolonne im Wasserstrahlvakuum. Sdp.: 129-130°C/140 h Pa.

Auf die gleiche Weise wurde 3-Amino-4,4,4-trifluorcrotonsäureethylester hergestellt.

15

Vorstufe Beispiel 4

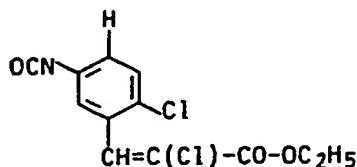
4-Chloro-3-(1,3-dioxolan-2-yl)-phenylisocyanat



- Zu einer Lösung von 3,0 g Chlorameisensäuretrichlormethylester in 50 ml Toluol wurden bei ca. 20-25°C 2,0 g 4-Chloro-3-(1,3-dioxolan-2-yl)-anilin in 25 ml Essigsäureethylester gegeben. Diese Mischung wurde 2 Std. bei 20-25°C und anschließend noch 5 Std. bei Rückflußtemperatur gerührt. Anschließend engte man das Reaktionsgemisch ein und trocknete den Rückstand im Hochvakuum. Ausbeute: 2,0 g (Öl).

10 Vorstufe Beispiel 5

4-Chloro-3-(α -Chlor-acrylsäureethylester)-phenylisocyanat



- Zu einer Suspension von 130 g 4-Chlor-3-(α -Chlor-acrylsäureethylester)-anilin in 1200 ml Toluol wurden 108,8 g Chlorameisensäuretrichlormethylester gegeben. Die Mischung wurde 16 h am Rückfluß gerührt. Nach Abtrennen des gebildeten Niederschlags wurde das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt, der Rückstand mit Petrolether verrührt, der Niederschlag entfernt und getrocknet. Smp. 48-50°C.

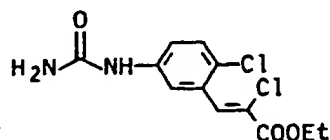
Auf die gleiche Weise wurden

- 4-Chlor-3-(ethoximinomethyl)-phenylisocyanat, Öl und
4-Chlor-3-(ethoximinomethyl)-6-fluor-phenylisocyanat, Öl und
4-Chlor-3-(methoximinomethyl)-phenylisocyanat, Öl hergestellt.

Vorstufe Beispiel 6

30

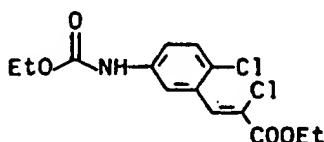
N-[4-Chlor-3-(2-Chlor-2-ethoxycarbonyl-ethenyl)-phenyl]-harnstoff



Zu einer Lösung von 14,3 g 4-Chlor-3-(2-chlor-2-ethoxycarbonyl-ethenyl)-phenylisocyanat in 200 ml Tetrahydrofuran wurde bei 20°C Ammoniak innerhalb 1,5 h bis zur Sättigung eingegast und 1 h nachgerührt. Der Niederschlag wurde entfernt und mit Ether gewaschen. Das Filtrat wurde eingengt, mit Ether verrührt und entfernt. Die Feststoffe wurden vereinigt.
Smp. 209-210°C.

10 Vorstufe Beispiel 7

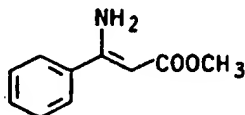
4-Chlor-3-(2-chlor-2-ethoxycarbonyl-ethenyl)-N-ethoxycarbonyl-anilin



- 15 Zu einer Lösung von 13 g 4-Chlor-3-(2-chlor-2-ethoxycarbonyl-ethenyl)-anilin in 150 g Toluol und 5,6 g Triethylamin wurden 6,0 g Chlorameisensäureethylester bei 20-40°C getropft und 5 h bei Raumtemperatur nachgerührt. Das Reaktionsgemisch wurde dreimal mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet,
20 eingengt, der Rückstand mit Petrolether verrührt, entfernt, mit Petrolether gewaschen und getrocknet.
Smp.: 102-104°C.

25 Vorprodukt Beispiel 8

β-Aminozimtsäuremethylester



- 30 Zu 7,2 g Magnesium in 20 ml Ether wurden bei Rückfluß 47 g Brombenzol in 90 ml Ether getropft und 1 h am Rückfluß nachgerührt. Dann wurden 9,9 g Cyanessigsäuremethylester unter Eiskühlung zugetropft, 1 h bei Raumtemperatur, 5 h bei Rückfluß und nochmals 15 h bei Raumtemperatur nachgerührt. Zum

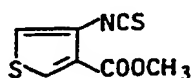
Reaktionsgemisch wurden vorsichtig 300 ml Ammoniumchlorid gegeben, die wäßrige Phase zweimal mit Ether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen dreimal mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingengt. Der Rückstand wurde im
 5 Hochvakuum destilliert. Man erhielt 13 g β -Aminozimtsäuremethylester (110-112°C, 10,15 mbar).

Auf die gleiche Weise wurden β -Amino-4-Chlorzimtsäuremethylester (aus 1-Brom-4-chlorbenzol, amorpher Feststoff)
 10 β -Amino-4-methoxyzimtsäuremethylester (Sdp.: 165-167°C, 0,15 h Pa).

Vorprodukt Beispiel 9

15

Methyl 4-isothiocyanato-thiophen-3-carboxylat

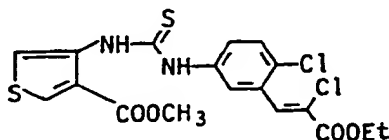


Zu einer Suspension von 7,7 ml Thiophosgen und 18,5 g Natriumhydrogencarbonat in 70 ml Wasser und 200 ml Dichlormethan wurden
 20 bei Raumtemperatur innerhalb von 30 min 19,4 g Methyl 4-amino-thiophen-3-carboxylathydrochlorid gegeben und 1 h bei Raumtemperatur nachgerührt. Nach Trennung der Phasen wurde die wäßrige Phase einmal mit Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen einmal mit Wasser gewaschen über Natriumsulfat getrocknet und eingengt.
 25 Smp. 93-95°.

Vorprodukt Beispiel 10

30

N-[4-Chlor-3-(2-chlor-2-ethoxycarbonyl-ethenyl)-phenyl]-N'-(4-methoxycarbonyl-thien-3-yl)-thioharnstoff



Zu einer Lösung von 5,2 g 4-Chlor-(2-chlor-2-ethoxycarbonyl-ethenyl)-anilin in 50 ml Toluol wurden 4 g Methyl-4-isothiocyanato-thiophen-3-carboxylat in 50 ml Toluol getropft. Das Reaktionsgemisch wurde insgesamt 78 h bei Raumtemperatur und 9 h bei 90°C gerührt. Der erhaltene Niederschlag wurde entfernt mit Toluol nachgewaschen und anschließend aus Ethanol umkristallisiert.

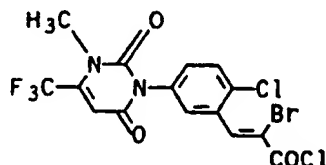
Smp.: 158-160°C.

10

Vorprodukt Beispiel 11

3-[3-(2-Brom-2-chlorcarbonyl-ethenyl)-4-chlor-phenyl]-2,4-dioxo-1-methyl-6-trifluormethyl-1,2,3,4-tetrahydropyrimidin

15



Zu einer Lösung von 4,5 g 3-[3-(2-Brom-2-carboxyethenyl)-4-chlor-phenyl]-2,4-dioxo-1-methyl-6-trifluormethyl-1,2,3,4-tetrahydropyrimidin und 0,1 ml Dimethylformamid in 100 ml Toluol wurden 1,6 g Thionylchlorid gegeben. Die Reaktionsmischung wurde langsam bis zur Rückflußtemperatur aufgeheizt, 5 h am Rückfluß nachgerührt, eingeeengt und im Hochvakuum getrocknet.

Smp.: 125-127°C.

25

Anwendungsbeispiele (herbizide Wirksamkeit)

Die herbizide Wirkung der substituierten Phenylurazile I, Ia und Ib ließ sich durch Gewächshausversuche zeigen:

30

Als Kulturgefäße dienten Plastikblumentöpfe mit lehmigem Sand mit etwa 3,0 % Humus als Substrat. Die Samen der Testpflanzen wurden nach Arten getrennt eingesät.

35

Bei Vorauflaufbehandlung wurden die in Wasser suspendierten oder emulgierten Wirkstoffe direkt nach Einsaat mittels fein verteilender Düsen aufgebracht. Die Gefäße wurden leicht beregnet, um Keimung und Wachstum zu fördern und anschließend mit durch-

sichtigen Plastikhauben abgedeckt, bis die Pflanzen angewachsen waren. Diese Abdeckung bewirkt ein gleichmäßiges Keimen der Testpflanzen, sofern dies nicht durch die Wirkstoffe beeinträchtigt wurde.

5

Zum Zwecke der Nachauflaufbehandlung wurden die Testpflanzen bereits in den Versuchsgefäßen angezogen oder einige Tage vorher in die Versuchsgefäße verpflanzt. Die Applikation der in Wasser suspendierten oder emulgierten Wirkstoffe erfolgte je nach Wuchsform erst bei einer Wuchshöhe von 3 bis 15 cm.

10

Die Pflanzen wurden artenspezifisch bei Temperaturen von 10–25°C bzw. 20–35°C gehalten. Die Versuchsperiode erstreckte sich über 2 bis 4 Wochen. Während dieser Zeit wurden die Pflanzen gepflegt und ihre Reaktion auf die einzelnen Behandlungen wurde ausgewertet.

15

Bewertet wurde nach einer Skala von 0 bis 100. Dabei bedeutet 100 kein Aufgang der Pflanzen bzw. völlige Zerstörung zumindest der oberirdischen Teile und 0 keine Schädigung oder normaler Wachstumsverlauf.

20

Die in den Gewächshausversuchen verwendeten Pflanzen setzten sich aus folgenden Arten zusammen:

25

	<u>Botanischer Name</u>	<u>Deutscher Name</u>	<u>Englischer Name</u>
	<i>Abutilon theophrasti</i>	Chinesischer Hanf	velvet leaf
	<i>Amaranthus retroflexus</i>	Zurückgekrümmter Fuchsschwanz	redroot pigweed
30	<i>Centaurea cyanus</i>	Kornblume	cornflower
	<i>Echinochloa crus-galli</i>	Hühnerhirse	barnyardgrass
	<i>Ipomoea</i> spp	Prunkwindenarten	morningglory
	<i>Solanum nigrum</i>	Schwarzer Nachtschatten	black nightshade

35

Bei einer Aufwandmenge von 0,06 und 0,03 kg/ha lassen sich mit der Verbindung Nr. 3.1 unerwünschte breitblättrige Pflanzen im Nachauflaufverfahren sehr gut bekämpfen.

40

- Außerdem lassen sich bei Nachauflaufanwendung von 0,5 kg/ha der Verbindungen 1.1, 1.3, 1.5, 1.11, 1.12, 1.13, 1.14, 1.15, 1.21, 1.22, 1.23, 1.24, 1.25, 1.26, 1.27, 1.36, 1.44, 2.1, 2.2, 2.3, 2.4, 2.7 und 2.27 im Gewächshaus unerwünschte breitblättrige Pflanzen und Gräser sehr gut bekämpfen.

Anwendungsbeispiele (Defoliationswirkung)

- Als Vergleichsmittel diente

A 6,7-Dihydrodipyridol(1,2- α :2',1'-c)pyridilium als Dibromid-Monohydrat-Salz (Common Name: Diquat®).

- Das Vergleichsmittel wurde in Form des fertig formulierten Handelsproduktes verwendet.

- Als Testpflanzen dienten junge, 4-blättrige (ohne Keimblätter) Baumwollpflanzen der Sorte Stoneville 825, die unter Gewächshausbedingungen angezogen wurden (rel. Luftfeuchtigkeit 50 bis 70 %; Tag-/Nachttemperatur 27/20°C).

Anwendungsbeispiel 1

- Die jungen Baumwollpflanzen wurden tropfnaß mit wässrigen Aufbereitungen der angegebenen Wirkstoffe (unter Zusatz von 0,15 Gew.-% des Fettalkoholalkoxylats Plurafac LF 700, bezogen auf die Spritzbrühe) blattbehandelt. Die ausgebrachte Wassermenge betrug umgerechnet 1000 l/ha. Nach 13 Tagen wurde die Anzahl abgeworfener Blätter und der Grad der Entblätterung in % bestimmt. Bei den unbehandelten Kontrollpflanzen trat kein Blattfall auf.

Mittel, enthaltend Wirkstoff Nr.	Umgerechnete Aufwand- menge [kg/ha]	Entblätterung
-------------------------------------	--	---------------

35	3.1	0,05	53
		0,10	73
	A	0,10	0

Das Ergebnis zeigt, daß die erfindungsgemäßen substituierten 3-Phenylurazole I eine sehr gute entblätternde Wirkung aufweisen und hierbei dem Handelsprodukt A überlegen sind.

5

Anwendungsbeispiele (insektizide Wirksamkeit)

Die insektizide Wirkung der Verbindungen der allgemeinen Formel I, Ia und Ib ließ sich durch folgende Versuche zeigen:

10

Die Wirkstoffe wurden

a) als 0,1 %-ige Lösung in Aceton oder

15

b) als 10 %-ige Emulsion in einem Gemisch aus 70 Gew.-% Cyclohexanol, 20 Gew.-% Nekanil® LN (Lutensol® AP6, Netzmittel mit Emulgier- und Dispergierwirkung auf der Basis ethoxylierter Alkylphenole) und 10 Gew.-% Emulphor® EL (Emulan® EL, Emulgator auf der Basis ethoxylierter Fettalkohole)

20

aufbereitet und entsprechend der gewünschten Konzentration mit Aceton im Fall von a) bzw. mit Wasser im Fall von b) verdünnt.

25

Nach Abschluß der Versuche wurde die jeweils niedrigste Konzentration ermittelt, bei der die Verbindungen im Vergleich zu unbehandelten Kontrollversuchen noch eine 80 - 100 %-ige Hemmung bzw. Mortalität hervorriefen (Wirkschwelle bzw. Minimalkonzentration).

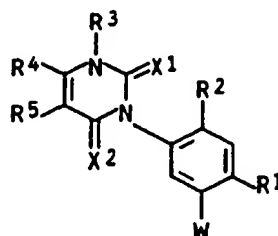
30

35

40

Patentansprüche

1. Substituierte 3-Ph nylurazile der allgemeinen Formel I



I

5 in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

X1, X2

Sauerstoff oder Schwefel;

10

W

-C(R8)=X5, -C(R8)(X3R6)(X4R7), -C(R8)=C(R9)-CN,
 -C(R8)=C(R9)-CO-R10, -CH(R8)-CH(R9)-CO-R10,
 -C(R8)=C(R9)-CH2-CO-R10, -C(R8)=C(R9)-C(R11)=C(R12)-CO-R10
 oder -C(R8)=C(R9)-CH2-CH(R13)-CO-R10 mit

15

X3, X4 Sauerstoff oder Schwefel;

X5 Sauerstoff, Schwefel oder ein Rest -NR14, mit

20

R14 Wasserstoff, Hydroxyl, C1-C6-Alkyl, C3-C6-Alkenyl, C3-C6-Alkinyl, C3-C7-Cycloalkyl, C1-C6-Halogenalkyl, C1-C6-Alkoxy-C1-C6-alkyl, C1-C6-Alkoxy, C3-C6-Alkenyloxy, C3-C6-Alkinyloxy, C5-C7-Cycloalkoxy, C5-C7-Cycloalkenyloxy, C1-C6-Halogenalkoxy, C3-C6-Halogenalkenyloxy, Hydroxy-C1-C6-alkoxy, Cyano-C1-C6-alkoxy, C3-C7-Cycloalkyl-C1-C6-alkoxy, C1-C6-Alkoxy-C1-C6-alkoxy, C1-C6-Alkoxy-C3-C6-alkenyloxy, C1-C6-Alkylcarbonyloxy, C1-C6-Halogenalkylcarbonyloxy, C1-C6-Alkylcarbamoyloxy, C1-C6-Halogenalkylcarbamoyloxy, C1-C6-Alkoxy-carbonyl-C2-C6-alkoxy, C1-C6-Alkylthio-C1-C6-alkoxy, Di-(C1-C6-alkyl)-amino-C1-C6-alkoxy,

25

30

- Phenyl, das einen bis drei der folgenden Substituenten tragen kann: Cyano, Nitro, Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy und C₁-C₆-Alkoxy-carbonyl, Phenyl-C₁-C₆-alkoxy, Phenyl-C₃-C₆-alkenyloxy oder Phenyl-C₃-C₆-alkinyl-oxy, wobei jeweils eine oder zwei Methylen-gruppen der Kohlenstoffketten durch -O-, -S- oder -N(C₁-C₆-Alkyl)- ersetzt sein können und wobei der Phenylring jeweils einen bis drei der folgenden Substituenten tragen kann: Cyano, Nitro, Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy und C₁-C₆-Alkoxy-carbonyl, Heterocyclyl, Hetero-cyclyl-C₁-C₆-alkoxy, Heterocyclyl-C₃-C₆-alkenyloxy, Heterocyclyl-C₃-C₆-alkinyloxy, wobei jeweils eine oder zwei Methylengruppen der Kohlenstoffketten durch -O-, -S- oder -N(C₁-C₆-Alkyl)- ersetzt sein können und wobei der Heterocyclylring drei- bis sieben-gliedrig, gesättigt, ungesättigt oder aroma-tisch sein kann und ein bis vier Heteroatome ausgewählt aus einer Gruppe von ein oder zwei Sauerstoff- oder Schwefel- und bis zu vier Stickstoffatomen enthalten kann und darüber hinaus ein bis drei der folgenden Substituen-ten tragen kann: Cyano, Nitro, Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₁-C₆-Halogen-alkyl, C₁-C₆-Alkoxy oder C₁-C₆-Alkoxy-carbonyl, oder -N(R¹⁵)R¹⁶, wobei
- R¹⁵, R¹⁶
Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Alkinyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₆-Halo-genalkyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Alkylcarbonyl, C₁-C₆-Alkoxy-carbonyl, C₁-C₆-Alkoxy-carbonyl-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Alk-oxycarbonyl-C₂-C₆-alkenyl, wobei die Alkenyl-kette zusätzlich ein bis drei der folgenden Reste tragen kann: Halogen und Cyano oder

5

Phenyl, das einen bis drei der folgenden Substituenten tragen kann: Cyano, Nitro, Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₃-C₆-Alkenyl, C₁-C₆-Alkoxy und C₁-C₆-Alkoxy-carbonyl, oder

10

R₁₅ und R₁₆ zusammen mit dem gemeinsamen Stickstoffatom einen gesättigten oder ungesättigten 4-7-gliedrigen Heterocyclus, wobei ein Ringglied durch -O-, -S-, -N=, -NH- oder -N(C₁-C₆-Alkyl)- ersetzt sein kann,

bedeuten;

15

R₆, R₇

C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₃-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Alkinyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl oder

20

R₆ und R₇ zusammen eine gesättigte oder ungesättigte, zwei- bis viergliedrige Kohlenstoffkette, die einen Oxosubstituenten tragen kann, wobei ein Glied dieser Kette durch ein den Variablen X³ und X⁴ nicht benachbartes Sauerstoff-, Schwefel- oder Stickstoffatom ersetzt sein kann, und wobei die

25

Kette ein bis drei der folgenden Reste tragen kann: Cyano, Nitro, Amino, Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₂-C₆-Alkenyloxy, C₂-C₆-Alkinyloxy, C₁-C₆-Halogenalkyl, Cyano-C₁-C₆-alkyl, Hydroxy-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl, C₃-C₆-Alkenyloxy-C₁-C₆-alkyl, C₃-C₆-Alkinyloxy-C₁-C₆-alkyl, C₃-C₇-Cycloalkyl, C₃-C₇-Cycloalkoxy, Carboxy, C₁-C₆-Alkoxy-carbonyl,

30

C₁-C₆-Alkyl-carbonyloxy-C₁-C₆-alkyl und Phenyl das einen bis drei der folgenden Reste tragen kann:

35

Halogen, Cyano, Nitro, Amino, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy und C₁-C₆-Alkoxy-carbonyl und wobei die Kette außerdem durch einen

40

ankondensierten oder spiroverknüpften drei bis siebengliedrigen Ring substituiert sein kann, wobei ein bis zwei Kohlenstoffatome dieses Rings durch Sauerstoff-, Schwefel- und gegebenenfalls C₁-C₆-Alkylsubstituierte Stickstoffatome ersetzt

- sein dürfen und dieser Ring ein bis zwei der folgenden Substituenten tragen kann: Cyan, C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Cyanoalkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl und C₁-C₆-Alkoxy-carbonyl;
- 5
- R8 Wasserstoff, Cyano, C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkinyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₃-C₇-Cycloalkyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy-carbonyl;
- 10
- R9, R12 Wasserstoff, Cyano, Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Halogen-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Alkylcarbonyl oder C₁-C₆-Alkoxy-carbonyl;
- 15
- R10 Wasserstoff, O-R17, S-R17, C₁-C₆-Alkyl, das noch einen oder zwei C₁-C₆-Alkoxy-substituenten tragen kann, C₃-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Alkinyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₃-C₇-Cycloalkyl, C₁-C₆-Alkylthio-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Alkyliminoxy, -N(R¹⁵)R¹⁶ oder Phenyl, welches einen bis drei der folgenden Substituenten tragen kann: Cyano, Nitro, Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy oder C₁-C₆-Alkoxy-carbonyl,
- 20
- 25
- R17 Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Alkinyl, C₃-C₇-Cycloalkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₃-C₆-Halogenalkenyl, Cyano-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Alkylthio-C₁-C₆-alkyl oder C₁-C₆-Alkyl-oximino-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Alkylcarbonyl, C₁-C₆-Alkoxy-carbonyl, C₁-C₆-Alkylcarbonyl-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Alkoxy-carbonyl-C₁-C₆-alkyl, Phenyl, Phenyl-C₁-C₆-alkyl, wobei der Phenylrest jeweils einen bis drei der folgenden Substituenten tragen kann: Cyano, Nitro, Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₃-C₆-Alkenyl, C₁-C₆-Alkoxy und C₁-C₆-Alkoxy-carbonyl;
- 30
- 35
- 40

- 5 R11 Wasserstoff, Cyan, Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Alkynyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Alkylcarbonyl, C₁-C₆-Alkoxycarbonyl, -NR¹⁸R¹⁹, wobei R¹⁸ und R¹⁹ die Bedeutungen von R¹⁵ und R¹⁶ haben, oder Phenyl, das noch einen bis drei der folgenden Substituenten tragen kann: Cyano, Nitro, Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₃-C₆-Alkenyl, C₁-C₆-Alkoxy und C₁-C₆-Alkoxycarbonyl;
- 10 R13 Wasserstoff, Cyano, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy-carbonyl;
- 15 oder R⁹ und R¹⁰ zusammen eine zwei- bis fünfgliedrige Kohlenstoffkette, wobei ein Kohlenstoffatom dieser Kette durch Sauerstoff, Schwefel oder gegebenenfalls C₁-C₆-Alkyl substituiertes Stickstoff ersetzt sein kann,
- 20 R¹ Halogen, Cyano, Nitro oder Trifluormethyl;
- R² Wasserstoff oder Halogen;
- 25 R³ Wasserstoff, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Alkynyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₃-C₆-Cycloalkylcarbonyl, Cyano-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl, Formyl, C₁-C₆-Alkanoyl, C₁-C₆-Alkoxycarbonyl,
- 30 C₁-C₆-Halogenalkylcarbonyl, C₁-C₆-Alkylcarbonyl-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Alkoxycarbonyl-C₁-C₆-alkyl
- eine Gruppe -N(R²⁰)R²¹, wobei R²⁰ und R²¹ für eine der Bedeutungen von R¹⁵ und R¹⁶ stehen,
- 35 Phenyl oder Phenyl-C₁-C₆-alkyl, wobei der Phenylring jeweils einen bis drei der folgenden Reste tragen kann: Cyano, Nitro, Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy und C₁-C₆-Alkoxycarbonyl;
- 40

R⁴

Wasserstoff, Cyano, Nitro, Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkinyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Hydroxyalkyl, Cyano-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Alkylthio-C₁-C₆-alkyl oder Phenyl, welches einen bis drei der folgenden Reste tragen kann: Cyano, Nitro, Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy und C₁-C₆-Alkoxy-carbonyl;

R⁵

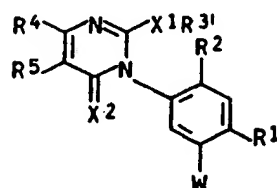
Wasserstoff, Cyano, Nitro, Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkinyl, C₃-C₇-Cycloalkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Hydroxyalkyl, Cyano-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Alkylthio-C₁-C₆-alkyl, Formyl, C₁-C₆-Alkylcarbonyl, C₁-C₆-Halogenalkylcarbonyl, C₁-C₆-Alkoxy-carbonyl, C₁-C₆-Alkoxy-carbonyl-C₂-C₆-alkenyl, -N(R²²)R²³, wobei R²² und R²³ für eine der Bedeutungen von R¹⁵ und R¹⁶ stehen, Phenyl, welches einen bis drei der folgenden Reste tragen kann: Cyano, Nitro, Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy und C₁-C₆-Alkoxy-carbonyl, oder

R⁴ und R⁵ zusammen eine gesättigte oder ungesättigte 3- oder 4-gliedrige Kohlenstoffkette, welche ein bis drei der folgenden Heteroatome enthalten kann: 1 oder 2 Sauerstoffatomen, 1 oder 2 Schwefelatomen und 1 bis 3 Stickstoffatomen, wobei die Kette noch ein bis drei der folgenden Reste tragen kann: Cyano, Nitro, Amino, Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio und C₁-C₆-Alkoxy-carbonyl;

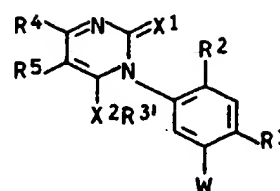
mit der Maßgabe, daß nicht gleichzeitig R⁴ die Trifluor-methylgruppe R⁵ Wasserstoff sein können, wenn W eine Gruppe -CH=CH-CO-R¹⁰ mit R¹⁰ C₁-C₆-Alkoxy oder C₃-C₇-Cycloalkoxy bedeutet, und mit der Maßgabe, daß R⁴ und R⁵ nicht gleichzeitig Wasserstoff bedeuten, wenn W für CH(R⁸)-CH(R⁹)-CO-R¹⁰ und R⁹ nicht für Halogen stehen,

sowie die Salze und Enoether derjenigen Verbindungen I, bei denen R³ Wasserstoff bedeutet.

2. Verbindungen der allgemeinen Formeln Ia oder Ib



Ia



Ib

in denen die Variablen R¹, R², R⁴, R⁵, X¹, X² und W die in Anspruch 1 gegebene Bedeutung haben und R^{3'} für eine der folgenden Gruppen steht:

R^{3'}

C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Alkenyl oder C₃-C₆-Alkynyl;

mit der Maßgabe, daß nicht gleichzeitig R⁴ die Trifluor-methylgruppe R⁵ Wasserstoff sein können, wenn W eine Gruppe -CH=CH-CO-R¹⁰ mit R¹⁰ C₁-C₆-Alkoxy oder C₃-C₆-Cycloalkoxy bedeutet.

3. Verbindungen nach Anspruch 1 oder 2, wobei W -C(R⁸)=X⁵, -C(R⁸)(X³R⁶)(X⁴R⁷), -C(R⁸)=C(R⁹)-CO-R¹⁰ oder -CH(R⁸)-CH(R⁹)-CO-R¹⁰ bedeutet.

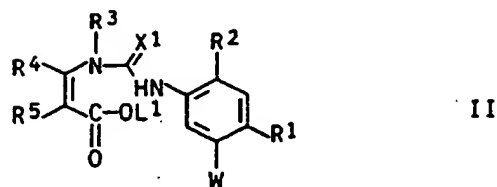
4. Verbindungen nach Anspruch 1 oder 2, wobei R³ C₁-C₆-Alkyl bedeutet.

5. Verbindungen nach Anspruch 1 oder 2, wobei R² Wasserstoff oder Fluor bedeutet.

6. Verbindungen nach Anspruch 1 oder 2, wobei R¹ Chlor oder Brom bedeutet.

7. Verbindungen nach Anspruch 1 oder 2, wobei R⁴ C₁-C₆-Halogenalkyl bedeutet.

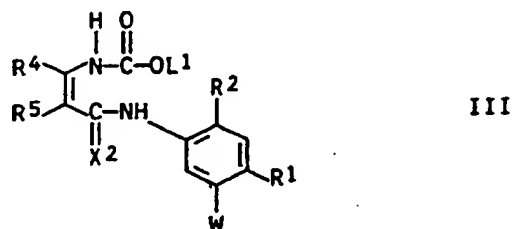
8. Enamin-Ester der allgemeinen Formel II



in der die Variablen R1, R2, R3, R4, R5, X1 und W die in
Anspruch 1 gegebene Bedeutung haben und L1 für C₁-C₆-Alkyl
oder Phenyl steht.

5

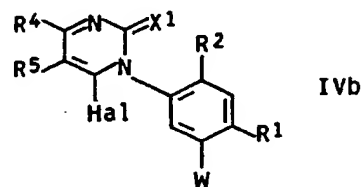
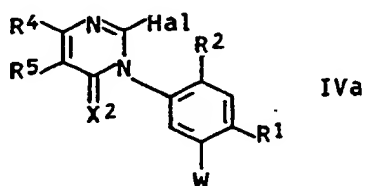
9. Enamin-Carboxylate der allgemeinen Formel III



in der die Variablen R1, R2, R3, R4, R5, X2 und W die in
Anspruch 1 gegebene Bedeutung haben und L1 für C₁-C₆-Alkyl
oder Phenyl steht.

10

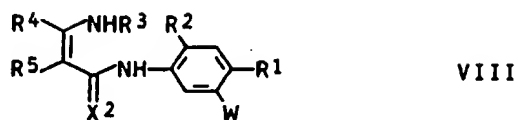
10. Pyrimidon-Derivate der allgemeinen Formel IVa oder IVb



in der die Variablen R1, R2, R4, R5, X1, X2 und W die in
Anspruch 1 gegebene Bedeutung haben und Hal für Halogen
steht.

15

11. Enaminamide der Formel VIII

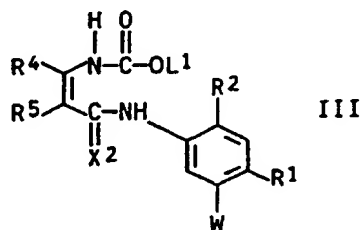
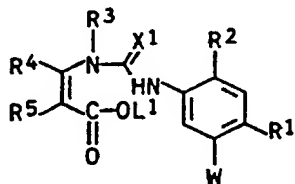


in der die Variablen R¹, R², R³, R⁴, R⁵, X² und W die in Anspruch 1 gegebene Bedeutung haben.

12. Herbizides Mittel enthaltend einen inerten flüssigen oder festen Trägerstoff und eine herbizid wirksame Menge mindestens eines substituierten 3-Phenylurazils der Formel I gemäß Anspruch 1 oder Ia oder Ib gemäß Anspruch 2 oder ein Salz oder einen Enolether derjenigen Verbindungen I, in denen R³ Wasserstoff bedeutet.
13. Verfahren zur Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwuchs, dadurch gekennzeichnet, daß man eine herbizid wirksame Menge eines substituierten 3-Phenylurazils der Formel I gemäß Anspruch 1 oder Ia oder Ib gemäß Anspruch 2 oder ein Salz oder einen Enolether derjenigen Verbindungen I, in denen R³ Wasserstoff bedeutet, auf Pflanzen, deren Lebensraum oder auf Saatgut einwirken läßt.
14. Mittel zur Desiccation und Defoliation von Pflanzen, enthaltend neben üblichen Zusatzstoffen eine defoliant und/oder desiccant wirksame Menge mindestens eines substituierten 3-Phenylurazils der Formel I gemäß Anspruch 1 oder Ia oder Ib gemäß Anspruch 2 oder ein Salz oder einen Enolether derjenigen Verbindungen I, in denen R³ Wasserstoff bedeutet.
15. Verfahren zur Desiccation und Defoliation von Pflanzen, dadurch gekennzeichnet, daß man eine defoliant und/oder desiccant wirksame Menge eines substituierten 3-Phenylurazils I gemäß Anspruch 1 Ia oder Ib gemäß Anspruch 2 auf die Pflanzen einwirken läßt.
16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß man Baumwolle entlaubt.

17. Schädlingsbekämpfungsmittel, enthaltend inerte Trägerstoffe und eine pestizid wirksame Menge mindestens eines substituierten 3-Phenylurazils der Formel I gemäß Anspruch 1 oder Ia oder Ib gemäß Anspruch 2 oder eines Salzes oder eines Enolethers derjenigen Verbindungen I, in denen R³ Wasserstoff bedeutet.
18. Verfahren zur Bekämpfung von Schädlingen, dadurch gekennzeichnet, daß man eine pestizid wirksame Menge eines substituierten 3-Phenylurazils der Formel I gemäß Anspruch 1 oder Ia oder Ib gemäß Anspruch 2 oder eines Salzes oder eines Enolethers derjenigen Verbindungen I, in denen R³ Wasserstoff bedeutet auf Schädlinge bzw. ihren Lebensraum einwirken läßt.
19. Verfahren zur Herstellung von substituierten 3-Phenylurazilen I gemäß Anspruch 1 oder Ia oder Ib gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man:

- a) einen Enamin-Ester der Formel II oder ein Enamin-Carboxylat der Formel III

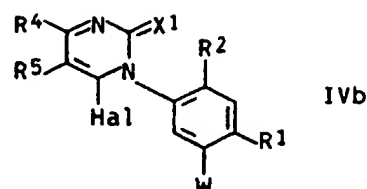
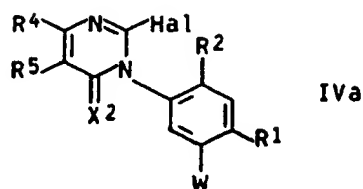


wobei L¹ für C₁-C₆-Alkyl oder Phenyl steht,

cyclisiert, und gewünschtenfalls aus dem erhaltenen Metallsalz mittels Säure das substituierte 3-Phenylurazil I, wobei R³ Wasserstoff bedeutet, freisetzt, oder

- b) ein 3-Phenylurazil I, wobei R³ für Wasserstoff steht, alkyliert oder acyliert, oder
- c) ein 3-Phenylurazil I, wobei R¹ für Halogen steht, mit einem Metallcyanid umgesetzt, oder

d) ein Pyrimidon-Derivat der Formel IVa oder IVb



5 wobei Hal Halogen bedeutet,
mit einer Verbindung $\text{HO-R}^{3'}$, $\text{HS-R}^{3'}$, $\text{Me}^{\oplus} \ominus \text{OR}^{3'}$ oder
 $\text{Me}^{\oplus} \ominus \text{SR}^{3'}$, wobei Me^{\oplus} ein Äquivalent eines Metallions
bedeutet, umsetzt, oder

10 e) ein 3-Phenylurazil I, wobei W eine Gruppe $-\text{CO-R}^8$
bedeutet, mit Verbindungen $\text{H-X}^3\text{R}^6$, $\text{H-X}^4\text{R}^7$ oder
 $\text{H-X}^3(\text{R}^6\text{R}^7)\text{X}^4\text{-H}$ acetalisiert, oder

15 f) ein 3-Phenylurazil I, wobei W eine Gruppe
 $-\text{C}(\text{R}^8)(\text{X}^3\text{R}^6)(\text{X}^4\text{R}^7)$ bedeutet, einer Acetalspaltung
unterwirft, oder

g) ein 3-Phenylurazil I, wobei W eine Gruppe $-\text{C}(\text{R}^8)=\text{O}$
bedeutet, mit einem Phosphorylid der Formel Va bis Vd

20 $\text{R}_3\text{P}=\text{CR}^9-\text{CO-R}^{10}$ Va,
 $\text{R}_3\text{P}=\text{C}(\text{R}^9)-\text{CH}_2-\text{CO-R}^{10}$ Vb,
 $\text{R}_3\text{P}=\text{C}(\text{R}^9)-\text{C}(\text{R}^{11})=\text{C}(\text{R}^{12})-\text{CO-R}^{10}$ Vc,
 $\text{R}_3\text{P}=\text{C}(\text{R}^9)-\text{CH}_2-\text{CHR}^{13}-\text{CO-R}^{10}$ Vd,

25 wobei R für einen C-organischen Substituenten steht,
oder mit einem Phosphoniumsalz der Formel VIa bis VIId

30 $\text{R}_3\text{P}^{\oplus}-\text{CH}(\text{R}^9)-\text{CO-R}^{10}$ Hal $^{\ominus}$ VIa,
 $\text{R}_3\text{P}^{\oplus}-\text{CH}(\text{R}^9)-\text{CH}_2-\text{CO-R}^{10}$ Hal $^{\ominus}$ VIb,
 $\text{R}_3\text{P}^{\oplus}-\text{CH}(\text{R}^9)-\text{CR}^{11}=\text{CR}^{12}-\text{CO-R}^{10}$ Hal $^{\ominus}$ VIc,
 $\text{R}_3\text{P}^{\oplus}-\text{CH}(\text{R}^9)-\text{CH}_2-\text{CHR}^{13}-\text{CO-R}^{10}$ Hal $^{\ominus}$ VIId,

wobei Hal für Halogen steht,
oder mit einem Phosphonat der Formel VIIa bis VIIId

35

$(RO)_2PO-CH(R^9)-CO-R^{10}$	VIIa,
$(RO)_2PO-CH(R^9)-CH_2-CO-R^{10}$	VIIb,
$(RO)_2PO-CH(R^9)-CR^{11}=CR^{12}-CO-R^{10}$	VIIc,
$(RO)_2PO-CH(R^9)-CH_2-CH(R^{13})-CO-R^{10}$	VIIId,

5

umsetzt, oder

10

h) ein 3-Phenylurazil I, wobei W eine Gruppe $-C(R^8)=O$ mit einem Amin, Hydroxylamin oder Hydrazin H_2N-R^{14} umsetzt, oder

15

i) ein 3-Phenylurazil I, wobei W eine Gruppe $-C(R^8)=N-R^{14}$ bedeutet, in eine Verbindung I, wobei W für eine Gruppe $-C(R^8)=O$ steht, spaltet, oder

20

k) ein 3-Phenylurazil I, wobei X^2 Sauerstoff bedeutet, mit einem Schwefelungsreagenz umsetzt, oder

l) ein 3-Phenylurazil I, wobei R^5 Wasserstoff bedeutet, halogeniert, oder

25

m) ein 3-Phenylurazil I, wobei W die Cyanogruppe bedeutet, reduktiv in eine Verbindung I, wobei W für die Formylgruppe steht, überführt, oder

n) ein Enamid VIII, gemäß Anspruch 11, mit einem Phosgenierungs- oder Thiophosgenierungsmittel cyclisiert, oder

30

o) ein 3-Phenylurazil I, gemäß Anspruch 1, in dem W für Amino steht, nach dem Meerweinverfahren alkyliert, oder

35

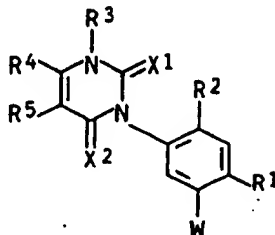
p) ein 3-Phenylurazil I, gemäß Anspruch 1, in dem W für Brom, Jod oder $O-SO_2CF_3$ steht unter Metall-Katalyse mit einem Olefin kuppelt.

40

Substituierte 3-Phenylurazile

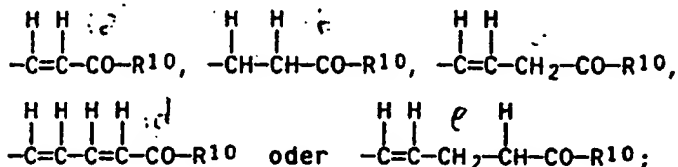
Zusammenfassung

5 Substituierte 3-Phenylurazile/I



(X1-X4 = O, S;

W = geg. subst. -CH=O, -CH=S, -CH=NH, -CH(X3R6)(X4R7),

R6, R7 = C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Alkynyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl oder zusammen C-Kette;

- 10 R₁₀ = H, OH, SH, Ether-, Thioethergruppe, geg. subst.
C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Alkynyl, C₃-C₇-Cycloalkyl, geg. subst. Amino, geg. subst. Phenyl;

R₁ = Halogen, CN, NO₂, CF₃;

15

R₂ = H, Halogen;

- 20 R₃ = H, C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Alkynyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₃-C₈-Cycloalkylcarbonyl, C₁-C₆-Cyanoalkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl, CHO, C₁-C₆-Alkanoyl, C₁-C₆-Alkoxy-carbonyl, C₁-C₆-Halogenalkylcarbonyl, geg. subst. Amino, geg. subst. Phenyl oder Phenyl-C₁-C₆-alkyl;

- 25 R₄, R₅ = H, CN, Halogen, geg. subst. C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkynyl, C₃-C₇-Cycloalkyl, geg. subst. Phenyl;

R₅ = zusätzlich NO₂, CHO, C₁-C₆-Alkylcarbonyl, C₁-C₆-Halogenalkylcarbonyl, C₁-C₆-Alkoxy-carbonyl, geg. subst. Amino oder

- 30 R₄+R₅ = geg. subst. Kohlenstoffkette;

ausgenommen $R^4 = CF_3$ und gleichzeitig $R^5 = H$, wenn $W =$
 $-CH=CH-CO-R^{10}$ mit $R^{10} = C_1-C_6$ -Alkoxy oder C_3-C_7 -Cycloalkoxy;

sowie die Salze und Enolether von (I) mit $R^3 = H$.

5

Verwendung: Desiccation/Defoliation von Pflanzen; Insektizide;
Herbizide.

10

15

20

25

30

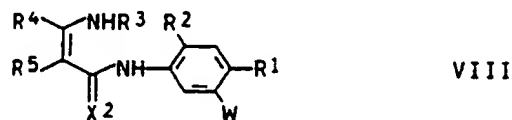
35

40

GEANDERTE ANSPRÜCHE

[beim Internationalen Büro am 14. Januar 1993 (14.01.93) eingegangen;
ursprünglicher Anspruch 11 geändert;
übrige Ansprüche unverändert (1 Seite)]

11. Enaminamide der Formel VIII



in der die Variablen R¹, R², R³, R⁴, R⁵, X² und W die in
Anspruch 1 gegebene Bedeutung haben, ausgenommen diejenigen
Verbindungen VIII, bei denen R¹ für Halogen, Nitro oder
Trifluormethyl, R³ für Wasserstoff, R⁴ für Trifluormethyl, R⁵
für Cyano, X² für Sauerstoff und W für -CH=N-R¹⁴ mit R¹⁴ = C₁-C₆-Alkoxy
stehen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 92/02088

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl.⁵ C07D239/54; C07D405/10; C07D239/52; C07D239/36
 C07C237/16; C07C251/38; C07C251/58; A01N43/54
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl.⁵ C07D; C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim N .
X	EP, A, 0 408 382 (NISSAN) 16 January 1991 see page 88; claims	1,4,12-18
A	WO, A, 9 111 442 (UNIROYAL) 8 August 1991 see page 1 - page 18	1,3-7,12-18
X	EP, A, 0 397 052 (BIOTECH TKYO RES.) 14 November 1990 see page 3 - page 20; claims; example 88 ; table 1	11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 December 1992 (04.12.92)

Date of mailing of the international search report

21 December 1992 (21.12.92)

Name and mailing address of the ISA/

EUROPEAN PATENT OFFICE

Facsimile N .

Authorized officer

Telephone No.

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. EP 9202088
SA 64195**

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 04/12/92

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0408382	16-01-91	AU-B- 627906	03-09-92
		AU-A- 5884990	17-01-91
		CA-A- 2021005	15-01-91
		US-A- 5084084	28-01-92
		US-A- 5127935	07-07-92
		US-A- 5154755	13-10-92
		JP-A- 3204865	06-09-91
WO-A-9111442	08-08-91	US-A- 4979982	25-12-90
		AU-A- 7238691	21-08-91
		CN-A- 1054591	18-09-91
EP-A-0397052	14-11-90	JP-A- 3095150	19-04-91
		US-A- 5066657	19-11-91

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben)⁶

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

Int.Kl. 5 C07D239/54; C07D405/10; C07D239/52; C07D239/36
 C07C237/16; C07C251/38; C07C251/58; A01N43/54

II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETERecherchierter Mindestprüfstoff⁷

Klassifikationssystem

Klassifikationssymbole

Int.Kl. 5

C07D ; C07C

Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen⁸

III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN⁹

Art. ⁹	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
X	EP,A,0 408 382 (NISSAN) 16. Januar 1991 siehe Seite 88; Ansprüche ---	1,4, 12-18
A	WO,A,9 111 442 (UNIROYAL) 8. August 1991 siehe Seite 1 - Seite 18 ---	1,3-7, 12-18
X	EP,A,0 397 052 (BIOTECH TKYO RES.) 14. November 1990 siehe Seite 3 - Seite 20; Ansprüche; Beispiel 88; Tabelle 1 -----	11

⁹ Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰:^{"A"} Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist^{"E"} Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist^{"L"} Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)^{"O"} Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht^{"P"} Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist^{"T"} Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist^{"X"} Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden^{"Y"} Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist^{"A"} Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist**IV. BESCHEINIGUNG**

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

04.DEZEMBER 1992

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

21.12.92

Internationale Recherchenbehörde

EUROPAISCHES PATENTAMT

Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten

FRANCOIS J.C.

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

EP 9202088
SA 64195

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 04/12/92.
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

04/12/92

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0408382	16-01-91	AU-B- 627906	03-09-92
		AU-A- 5884990	17-01-91
		CA-A- 2021005	15-01-91
		US-A- 5084084	28-01-92
		US-A- 5127935	07-07-92
		US-A- 5154755	13-10-92
		JP-A- 3204865	06-09-91
WO-A-9111442	08-08-91	US-A- 4979982	25-12-90
		AU-A- 7238691	21-08-91
		CN-A- 1054591	18-09-91
EP-A-0397052	14-11-90	JP-A- 3095150	19-04-91
		US-A- 5066657	19-11-91

EPO FORM P003

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82